

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年12 月23 日 (23.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/110968 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 13/72, C09K 11/06, H05B 33/14
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006331
(22) 国際出願日: 2004 年4 月30 日 (30.04.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-136838 2003 年5 月15 日 (15.05.2003) JP

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1 番1 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 哲也 (INOUE, Tetsuya) [JP/JP]; 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 池田 秀嗣 (IKEDA, Hidetsugu) [JP/JP]; 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 細川 地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉1 2 8 0 番地 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門3 丁目2 5 番2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル6 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOUND HAVING SPIRO BOND, MATERIAL FOR LUMINESCENT COATING FORMATION AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT INCLUDING THE SAME

(54) 発明の名称: スピロ結合含有化合物、発光性塗膜形成用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: A novel compound having spiro bond with specified structure; and a material for luminescent coating formation, comprising an organic solvent solution containing the compound having spiro bond. There is further provided an organic electroluminescence element comprising a pair of electrodes consisting of a positive electrode and a negative electrode and, interposed therebetween, at least one organic thin-film layer including at least a light emitting layer, wherein at least one of the above at least one organic thin-film layer contains the above compound having spiro bond. The organic electroluminescence element excels in heat resistance, and the thin films as constituents of the element are highly stable. The organic electroluminescence element emits uniform blue light and, irrespective of low voltage, exhibits high luminance and high luminous efficiency. There are provided the compound having spiro bond and material for luminescent coating formation for realizing the organic electroluminescence element.

(57) 要約: 本発明は、特定構造の新規なスピロ結合含有化合物、該スピロ結合含有化合物を含む有機溶剤溶液からなる発光性塗膜形成用材料、並びに少なくとも発光層を含む一層以上の有機薄膜層を陽極と陰極とで構成された一対の電極で挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機薄膜層の少なくとも一層が、前記スピロ結合含有化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であり、耐熱性に優れ、素子を構成する薄膜の安定性が高く、均一に青色発光し、低電圧でありながら発光輝度及び発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子、及びそれを実現するスピロ結合含有化合物、発光性塗膜形成用材料を提供する。

WO 2004/110968 A1

明 細 書

スピロ結合含有化合物、発光性塗膜形成用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、スピロ結合含有化合物、発光性塗膜形成用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、耐熱性に優れ、素子を構成する薄膜の安定性が高く、均一に青色発光し、低電圧でありながら発光輝度及び発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子、それを実現するスピロ結合含有化合物及び発光性塗膜形成用材料に関するものである。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある）は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（C. W. Tang, S. A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ（Applied Physics Letters）, 51巻、913頁、1987年等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス（8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム）を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生

成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の2層型、又は正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

有機EL素子の発光材料としては、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特開平8-239655号公報、特開平7-183561号公報、特開平3-200289号公報等）。また、青色発光材料としてフェニルアントラセン誘導体を用いた素子が特開平8-12600号公報に開示されている。このようなアントラセン誘導体は青色発光材料として用いられているが、さらに高効率発光が求められていた。

一方、素子寿命を伸ばすため、有機EL素子を構成する薄膜の安定性が求められている。従来の青色発光材料に用いられる化合物は結晶化し、薄膜が破壊される場合が多く、改善が求められていた。例えば、米国特許0593571号明細書にはジナフチルアントラセン化合物が開示されているが、この化合物は左右及び上下の対称性の分子構造であるため、高温保存および高温駆動において容易に配列し、結晶化が生じる。また、特開2000-273056号公報に左右非対称のアリルアントラセン化合物が開示されているが、アントラセンディール基に置換する基の一方が単純なフェニル基やビフェニル基であり、結晶化を防ぐことはできなかった。このため、最近では、スピロ構造をポリマーや低分子の分子構造に導入する

ことで結晶化を抑制し、薄膜の安定性を改善している（例えば、Polymer Preprints 38 (1997) 349、特表 2000-508686 号公報、特表 2000-504774 号公報、特開 2002-121547 号公報、国際公開 WO 03/08475 号公報）。

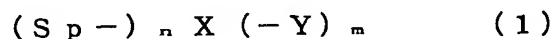
しかしながら、これらの化合物において、ポリマー系材料は不純物やポリマー末端の未反応残基があるために発光性能が低く、また、低分子系材料は素子の駆動電圧が高いことや蒸着製膜時の熱分解物混入による色調変化がみられるなど、多くの課題がある。このように、現状では、信頼性が高く、安定な素子を提供する青色発光材料は少ない。

発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、耐熱性に優れ、素子を構成する薄膜の安定性が高く、均一に青色発光し、低電圧でありながら発光輝度及び発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子、それを実現する新規なスピロ結合含有化合物及び発光性塗膜形成用材料を提供することを目的とする。

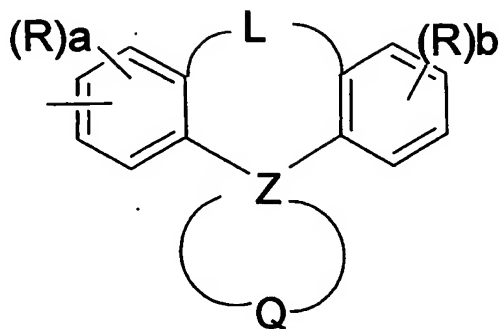
本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（１）で表される特定構造の新規なスピロ結合含有化合物を発光材料として用いることにより、耐熱性に優れ、薄膜の安定性が高く、均一に青色発光し、低電圧でありながら発光輝度及び発光効率が高く、さらにこのスピロ結合含有化合物は有機溶媒に対する溶解性が高く、スピンコート法などの湿式製膜プロセスへの適用も可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式（１）で表されるスピロ結合含有化合物を提供するものである。



[一般式 (1) 中、

S p は下記一般式 (2) で表されるスピロ結合含有基である。



(2)

{一般式 (2) 中、

L は、単結合、 $-(CR'R'')$ 、 $-(SiR'R'')$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR'-$ を示す。

(R' 及び R'' は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 の芳香族複素環基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基である。e は、1 ~ 10 の整数であり、R' 及び R'' は、同一でも異なってもよい。)

Z は、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子である。

Q は、環状構造形成基である。

R は、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリアルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 50 のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ

基、ニトロ基、又はヒドロキシル基である。Rが複数あった場合、複数のRは同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

a及びbは、それぞれ0～4の整数である。}

Xは、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核炭素数12～20の縮合芳香族環基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基であり、これらの基を複数組み合わせてなる基であってもよい。ただし、Xが、アントラセンディール基、ポリアントラセンディール基であることはない。

Yは、ビニル結合を有してもよい置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基を示し、一般式(2)で表されるスピロ結合含有基を含んでもよい。

nは1～4の整数である。

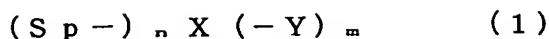
mは0～2の整数である。

ただし、一般式(1)のSpがスピロピフルオレニル基の場合、Xがピレレン骨格、クリセニレン骨格及びフェナンスリレン骨格から選ばれる骨格を有する基である場合はない。]

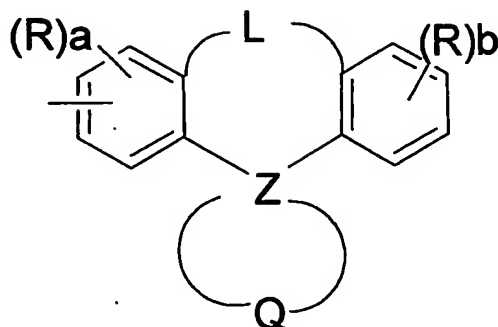
また、本発明は、前記スピロ結合含有化合物を含む有機溶剤溶液からなる発光性塗膜形成用材料、並びに少なくとも発光層を含む一層以上の有機薄膜層を陽極と陰極とで構成された一对の電極で挟持してなる有機EL素子において、前記有機薄膜層の少なくとも一層が、前記スピロ結合含有化合物を含む有機EL素子を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のスピロ結合含有化合物は、下記一般式(1)で表される化合物である。



一般式 (1) において、 S_p は下記一般式 (2) で表されるスピロ結合含有基である。



(2)

一般式 (2) において、Z は、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子である。

一般式 (2) において、Q は、環状構造形成基である。

一般式 (2) において、R は、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリアルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 2 ~ 50 のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシ基である。R が複数あった場合、複数の R は同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

R の置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナン

トリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基等が挙げられる。

Rの置換もしくは無置換の核原子数5~50の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ピリダジル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノ

リル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、
2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、
1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンス
リジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7
-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリ
ジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アク
リジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニ
ル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリ
ン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェ
ナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1,
7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イ
ル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロ
リン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フ
ェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、
1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7
-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンス
ロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9
-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル
基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン
-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナ
ンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1,
10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3
-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナ
ンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2,
9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イ
ル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリ

ン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェ
ナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、
2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3
-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンス
ロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-
フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、
2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-
1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナン
スロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7
-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル
基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン
-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノ
チアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-
フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル
基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサ
ジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサ
ゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジ
アゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-
メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メ
チルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチ
ルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチル
ピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチ
ルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-
イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、
2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t
-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-

ブチル 3-インドリル基、4-*t*-ブチル 3-インドリル基等が挙げられる。

R の置換又は無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1, 2-ジプロモエチル基、1, 3-ジプロモイソプロピル基、2, 3-ジプロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリプロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル

基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

Rの置換又は無置換の炭素数1~50のアルコキシ基は、-OY₁で表される基であり、Y₁の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチ

ル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

Rの置換又は無置換の炭素数7~50のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*t*-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*o*-ブロモベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

Rの置換又は無置換の核炭素数5~50のアリールオキシ基は-OY₂と表され、Y₂の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル

基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェ
ナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェ
ナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタ
セニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-
ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェ
ニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イ
ル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、
m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-ト
リル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-
(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-
メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチ
ルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、
2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-
ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル
基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-イン
ドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソイン
ドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソイン
ドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベ
ンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベ
ンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-
イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフ
ラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-
キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノ
リル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イ
ソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノ
リル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニ

ル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1,7-フェナンスロリン-2-イル基、1,7-フェナンスロリン-3-イル基、1,7-フェナンスロリン-4-イル基、1,7-フェナンスロリン-5-イル基、1,7-フェナンスロリン-6-イル基、1,7-フェナンスロリン-8-イル基、1,7-フェナンスロリン-9-イル基、1,7-フェナンスロリン-10-イル基、1,8-フェナンスロリン-2-イル基、1,8-フェナンスロリン-3-イル基、1,8-フェナンスロリン-4-イル基、1,8-フェナンスロリン-5-イル基、1,8-フェナンスロリン-6-イル基、1,8-フェナンスロリン-7-イル基、1,8-フェナンスロリン-9-イル基、1,8-フェナンスロリン-10-イル基、1,9-フェナンスロリン-2-イル基、1,9-フェナンスロリン-3-イル基、1,9-フェナンスロリン-4-イル基、1,9-フェナンスロリン-5-イル基、1,9-フェナンスロリン-6-イル基、1,9-フェナンスロリン-7-イル基、1,9-フェナンスロリン-8-イル基、1,9-フェナンスロリン-10-イル基、1,10-フェナンスロリン-2-イル基、1,10-フェナンスロリン-3-イル基、1,10-フェナンスロリン-4-イル基、1,10-フェナンスロリン-5-イル基、2,9-フェナンスロリン-1-イル基、2,9-フェナンスロリン-3-イル基、2,9-フェナンスロリン-4-イル基、2,9-フェナンスロリン-5-イル基、2,9-フェナンスロリン

ン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-ブチル-3-インドリル基、4-t-ブチル-3-インドリル基等が

挙げられる。

Rの置換又は無置換の炭素数5～50のアリールチオ基は-SY₃と表され、Y₃の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル

基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン

ー5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナ
ンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2,
9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イ
ル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリ
ン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フ
ェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、
2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5
-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンス
ロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-
フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル
基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン
-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナ
ンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2,
7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-
イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニ
ル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチ
アジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フ
ェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-
オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オ
キサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、
2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-
メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-
メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メ
チルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-*t*-
ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-
1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリ

ル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、
2-t-ブチル1-インドリル基、4-t-ブチル1-インドリル基、2-
t-ブチル3-インドリル基、4-t-ブチル3-インドリル基等が挙げられる。

Rの置換又は無置換のアルコキシカルボニル基は-COOZ₁と表され、
Z₁の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-
ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル
基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチ
ル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキ
シイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシ
イソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリ
ヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-ク
ロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1,
3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-t-ブチル基、1, 2,
3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-
ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、
1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブromo-t-ブチル基、1,
2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、
2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル
基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-t-ブチル基、
1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル
基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエ
チル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-t-ブチ
ル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノ
エチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシ
アノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-t

ーブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

一般式(2)において、*a* 及び *b* は、それぞれ 0~4 の整数であり、0~2 であると好ましい。

一般式(2)において、*L* は、単結合、 $-(CR'R'')$ 、 $-(SiR'R'')$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR'-$ を示す。

R' 及び *R''* は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6~50 の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数 5~50 の芳香族複素環基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1~50 のアルキル基であり、これらの具体例としては、前記 *R* の説明で挙げたものと同じものが挙げられる。

e は、1~10 の整数であり、*R'* 及び *R''* は、同一でも異なってもよい。

一般式(1)において、*X* は、置換もしくは無置換の核炭素数 6~50 の芳香族基、置換もしくは無置換の核炭素数 12~20 の縮合芳香族環基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5~50 の芳香族複素環基であり、これらの基を複数組み合わせてなる基であってもよい。ただし、*X* が、アントラセンディール基、ポリアントラセンディール基であることはない。

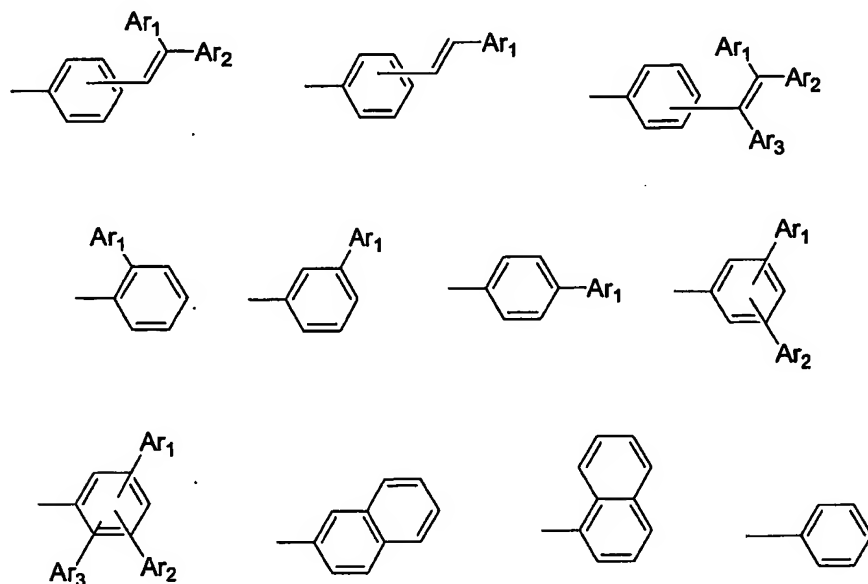
X の置換もしくは無置換の核炭素数 6~50 の芳香族基及び核原子数 5~50 の芳香族複素環基の具体例としては、前記 *R* の説明で挙げたものと同じものが挙げられる。

X の置換もしくは無置換の核炭素数 12~20 の縮合芳香族環基としては、フェナントレン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、コロネン、クリセン、ピセン、フルオレン、ターフェニル、ビフェニル、*N*-アルキル

もしくはアリールカルバゾール、トリフェニレン、ルビセン等を２価としたものが挙げられる。

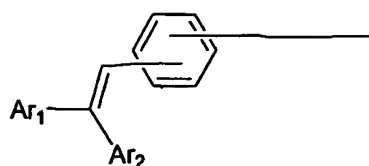
一般式（１）において、Ｙは、ビニル結合を有してもよい置換もしくは無置換の核炭素数６～５０の芳香族基を示し、一般式（２）で表されるスピロ結合含有基を含んでもよい。

Ｙのビニル結合を有してもよい置換もしくは無置換の核炭素数６～５０の芳香族基としては、前記Ｒの説明で挙げたものと同じもの及びそれらに置換もしくは無置換のビニル基が結合したものが挙げられる。例えば、以下に示すものが挙げられる。



Ar₁～Ar₃は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数６～５０の芳香族基であり、具体例としては、前記Ｒの説明で挙げたものと同じものが挙げられる。Ar₁～Ar₃は、同一でも異なってもよい。

これらのうち、Ｙは、下記一般式（２６）で表される基であると好ましい。



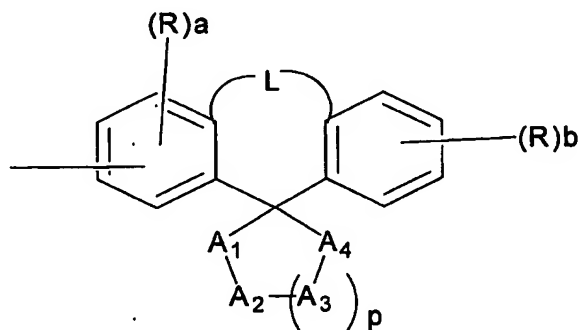
(26)

また、Yは、一般式(2) (好ましくは一般式(4)～(7))で表されるスピロ結合含有基から選ばれてもよい。ただし、Yが一般式(7)で表される基である場合、一般式(1)のXがピレニレン骨格、クリセニレン骨格及びフェナンスリレン骨格から選ばれる骨格を有する基である場合はない。

一般式(1)において、nは1～4の整数であり、1～2であると好ましい。mは0～2の整数であり、0～1であると好ましい。

ただし、一般式(1)において、Spがスピロピフルオレニル基の場合、Xがピレニレン骨格、クリセニレン骨格及びフェナンスリレン骨格から選ばれる骨格を有する基である場合はない。

一般式(1)において、一般式(2)で表されるSpは、下記一般式(3)で表されるスピロ結合含有基であると好ましい。



(3)

一般式(3)において、R、L、a及びbは前記と同じである。

一般式(3)において、A₁～A₄は、それぞれ独立に、-CR'R''、-SiR'R''、-O-、-NR'-又は-CO-を示す。

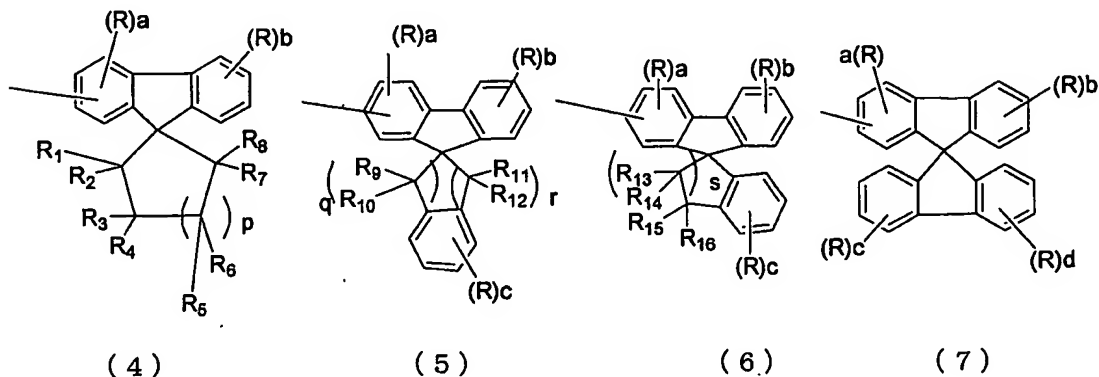
R' 及び R'' は、それぞれ独立に、前記と同じであり、 R' 及び R'' は、同一でも異なっているとしてもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

一般式 (3) において、 p は 1 ～ 10 の整数である。

前記一般式 (3) において、 $A_1 \sim A_4$ のうち少なくとも 2 つの隣接するものが、それぞれ $-CR'R''-$ (R' 及び R'' は、それぞれ前記と同じ。) で示され、かつ隣接する R' 同士、 R'' 同士もしくは R' と R'' とが飽和結合又は不飽和結合し、炭素数 4 ～ 50 の環構造を形成していると好ましい。

炭素数 4 ～ 50 の環構造としては、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン等の炭素数 4 ～ 12 のシクロアルカン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の炭素数 4 ～ 12 のシクロアルケン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン等の炭素数 6 ～ 12 のシクロアルカジエン、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、クリセン、アセナフチレン等の炭素数 6 ～ 50 の芳香族環が挙げられる。

また、一般式 (1) において、一般式 (2) で表される S_p は、下記一般式 (4) ～ (7) のいずれかで表される基であると好ましい。



一般式 (4) ～ (7) において、 R は前記と同じである。

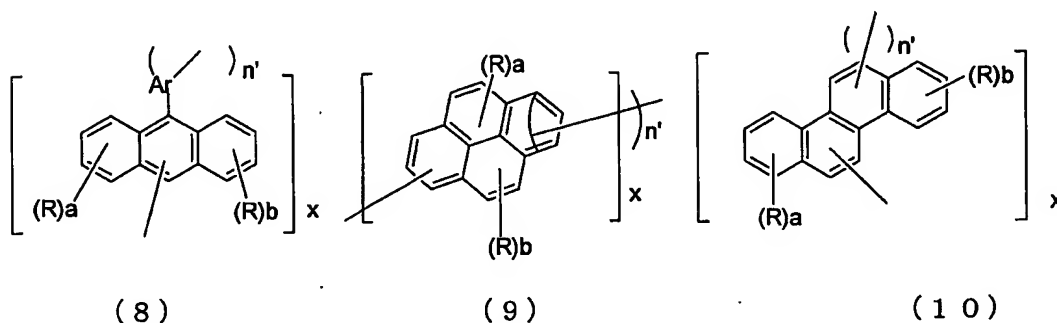
一般式(4)～(7)において、 $R_1 \sim R_{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシル基である。 $R_1 \sim R_{16}$ は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

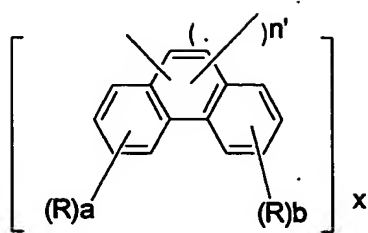
また、芳香族基、芳香族複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアルコキシカルボニル基の具体例としては、前記Rの説明で挙げたものと同じものが挙げられる。

一般式(4)～(7)において、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ0～4の整数であり、0～2であると好ましい。

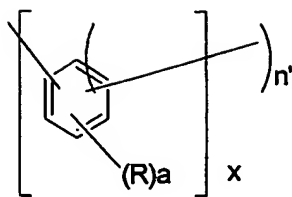
一般式(4)～(7)において、 p 、 q 、 r 及び s は、それぞれ1～10の整数であり、1～5であると好ましい。

一般式(1)において、 X は、下記一般式(8)～(25)のいずれかで表される基であると好ましい。

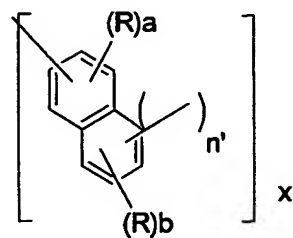




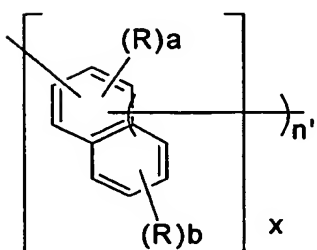
(11)



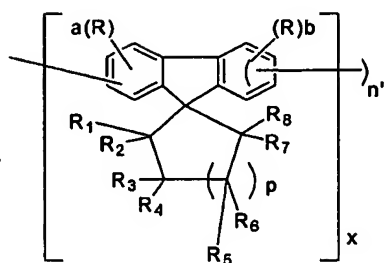
(12)



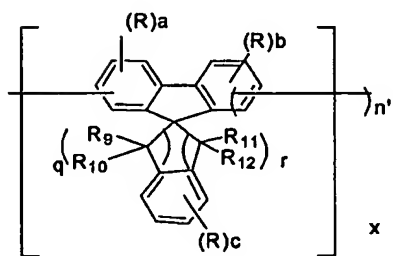
(13)



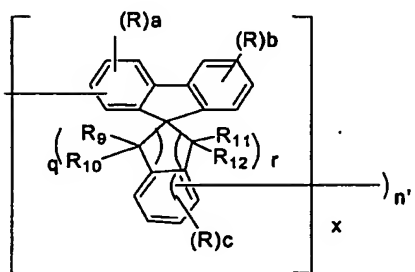
(14)



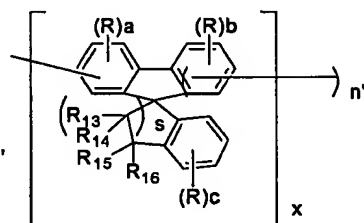
(15)



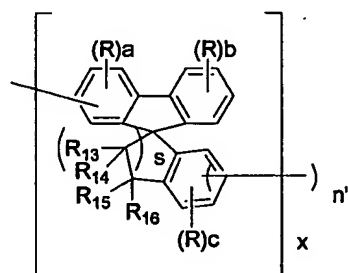
(16)



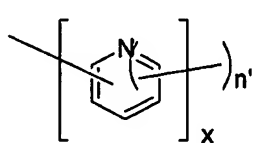
(17)



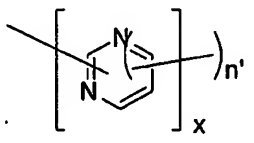
(18)



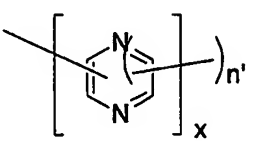
(19)



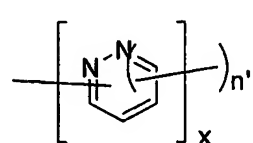
(20)



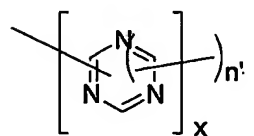
(21)



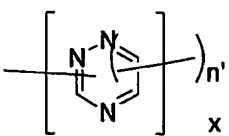
(22)



(23)



(24)



(25)

一般式 (8) ~ (25) において、R、R₁ ~ R₁₆、a ~ d 及び p ~ s

は、前記と同じである。

一般式(8)～(25)において、 A_r は、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基であり、これらの基を複数組み合わせる基であってもよい。ただし、 A_r が、アントラセンディール基、ポリアントラセンディール基であることはない。

また、芳香族基及び芳香族複素環基の具体例としては、前記Rの説明で挙げたものと同じものが挙げられる。

一般式(8)～(25)において、 n' は0～5の整数であり、0～2であると好ましい。

一般式(8)～(25)において、 x は1～20の整数であり、1～10であると好ましい。

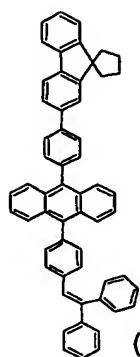
ただし、一般式(1)において、 S_p が一般式(7)で表されるスピロ結合含有基である場合、 X が一般式(9)～(11)のいずれかで表される基である場合はない。

また、 X は、一般式(8)～(25)のいずれかで表される基を組み合わせる基であってもよい。ここで組み合わせるといえるのは、選択された2つ以上の単位を単結合で結ぶということである。その例としては、(9)－(12)、(10)－(12)、(11)－(12)、(12)－(13)、(12)－(14)、(12)－(15)、(12)－(16)、(12)－(17)、(12)－(18)、(12)－(19)、(12)－(20)、(12)－(21)、(12)－(22)、(12)－(23)、(12)－(24)、(12)－(25)、(9)－(12)－(9)、(10)－(12)－(10)、(11)－(12)－(11)、(13)－(12)－(13)、(14)－(12)－(14)、(15)－(12)－(15)、(16)－(12)－(16)、(1

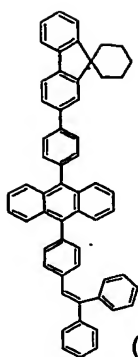
7) - (1 2) - (1 7)、(1 8) - (1 2) - (1 8)、(1 9) - (1 2) - (1 9)、(2 0) - (1 2) - (2 0)、(2 1) - (1 2) - (2 1)、(2 2) - (1 2) - (2 2)、(2 3) - (1 2) - (2 3)、(2 4) - (1 2) - (2 4)、(2 5) - (1 2) - (2 5)、(8) - (1 5)、(9) - (1 5)、(1 0) - (1 5)、(1 1) - (1 5)、(1 3) - (1 5)、(1 4) - (1 5)、(1 6) - (1 5)、(1 7) - (1 5)、(1 8) - (1 5)、(1 9) - (1 5)、(8) - (1 5) - (8)、(9) - (1 5) - (9)、(1 0) - (1 5) - (1 0)、(1 1) - (1 5) - (1 1)、(1 3) - (1 5) - (1 3)、(1 4) - (1 5) - (1 4)、(1 6) - (1 5) - (1 6)、(1 7) - (1 5) - (1 7)、(1 8) - (1 5) - (1 8)、(1 9) - (1 5) - (1 9)、(8) - (1 6)、(9) - (1 6)、(1 0) - (1 6)、(1 1) - (1 6)、(1 3) - (1 6)、(1 4) - (1 6)、(1 7) - (1 6)、(1 8) - (1 6)、(1 9) - (1 6)、(8) - (1 6) - (8)、(9) - (1 6) - (9)、(1 0) - (1 6) - (1 0)、(1 1) - (1 6) - (1 1)、(1 3) - (1 6) - (1 3)、(1 4) - (1 6) - (1 4)、(1 7) - (1 6) - (1 7)、(1 8) - (1 6) - (1 8)、(1 9) - (1 6) - (1 9) 等が挙げられるが、これらの組み合わせに限定されない。

本発明の一般式(1)で表されるスピロ結合含有化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

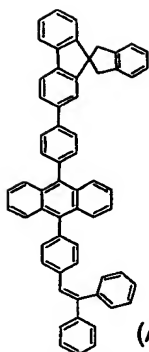
なお、環構造中に記載された数字は、その環構造を構成する員数を示している。



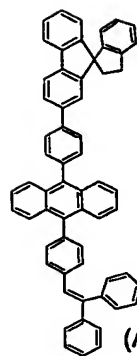
(A1)



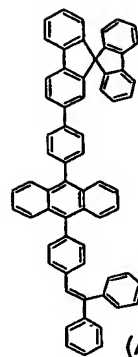
(A2)



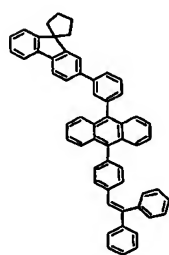
(A3)



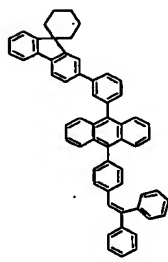
(A4)



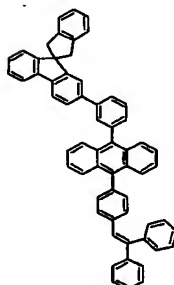
(A5)



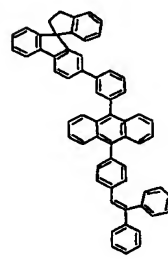
(A6)



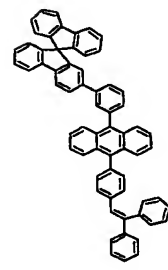
(A7)



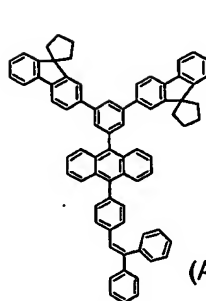
(A8)



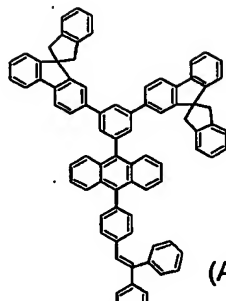
(A9)



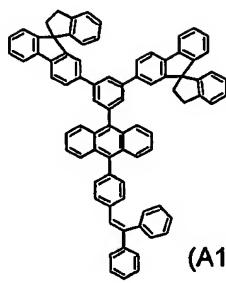
(A10)



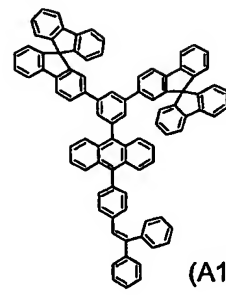
(A11)



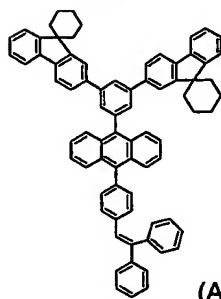
(A12)



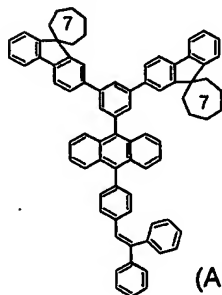
(A13)



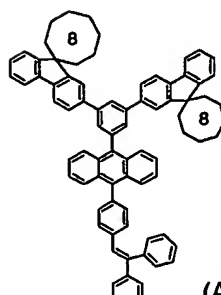
(A14)



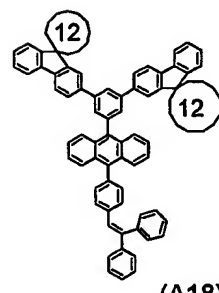
(A15)



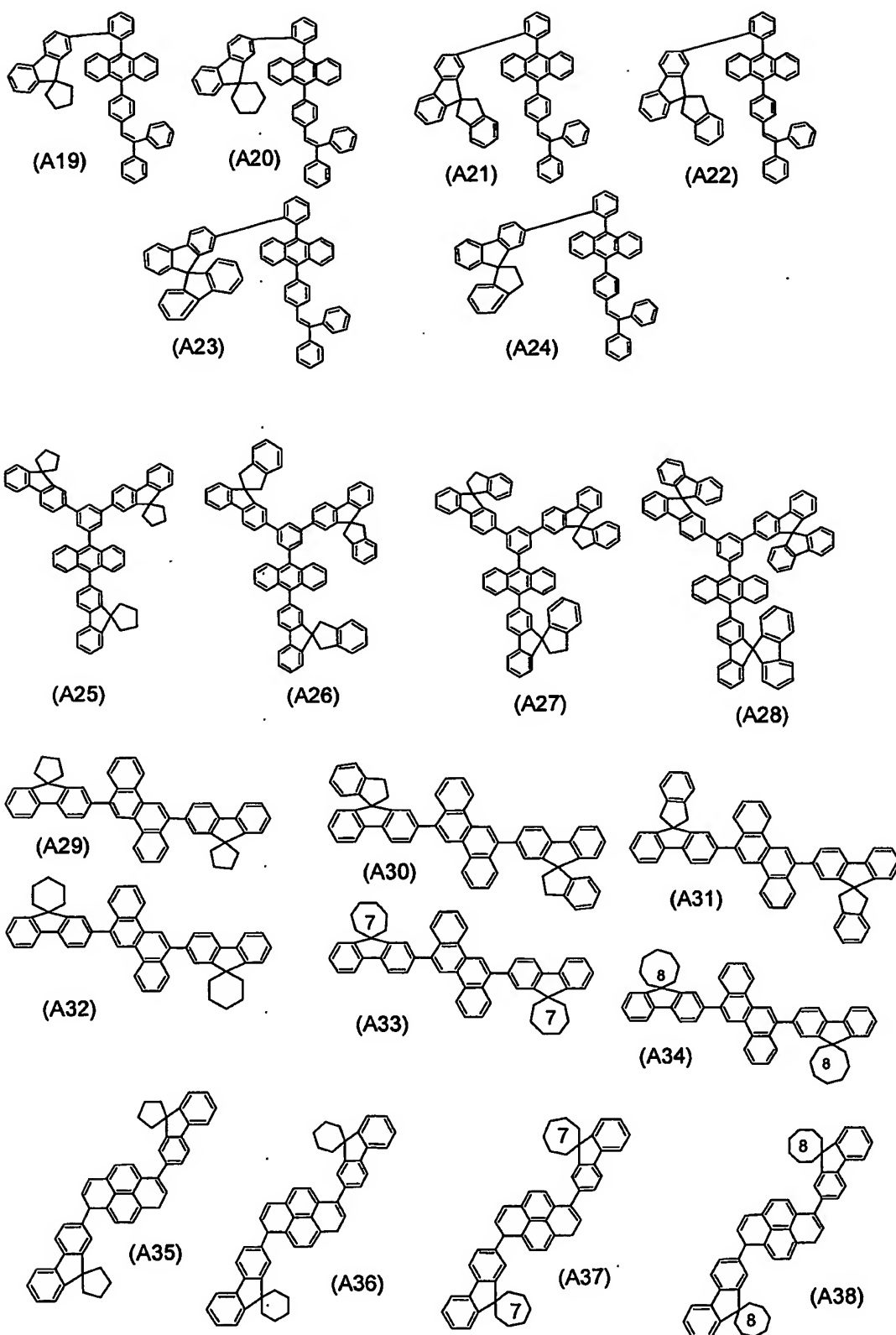
(A16)

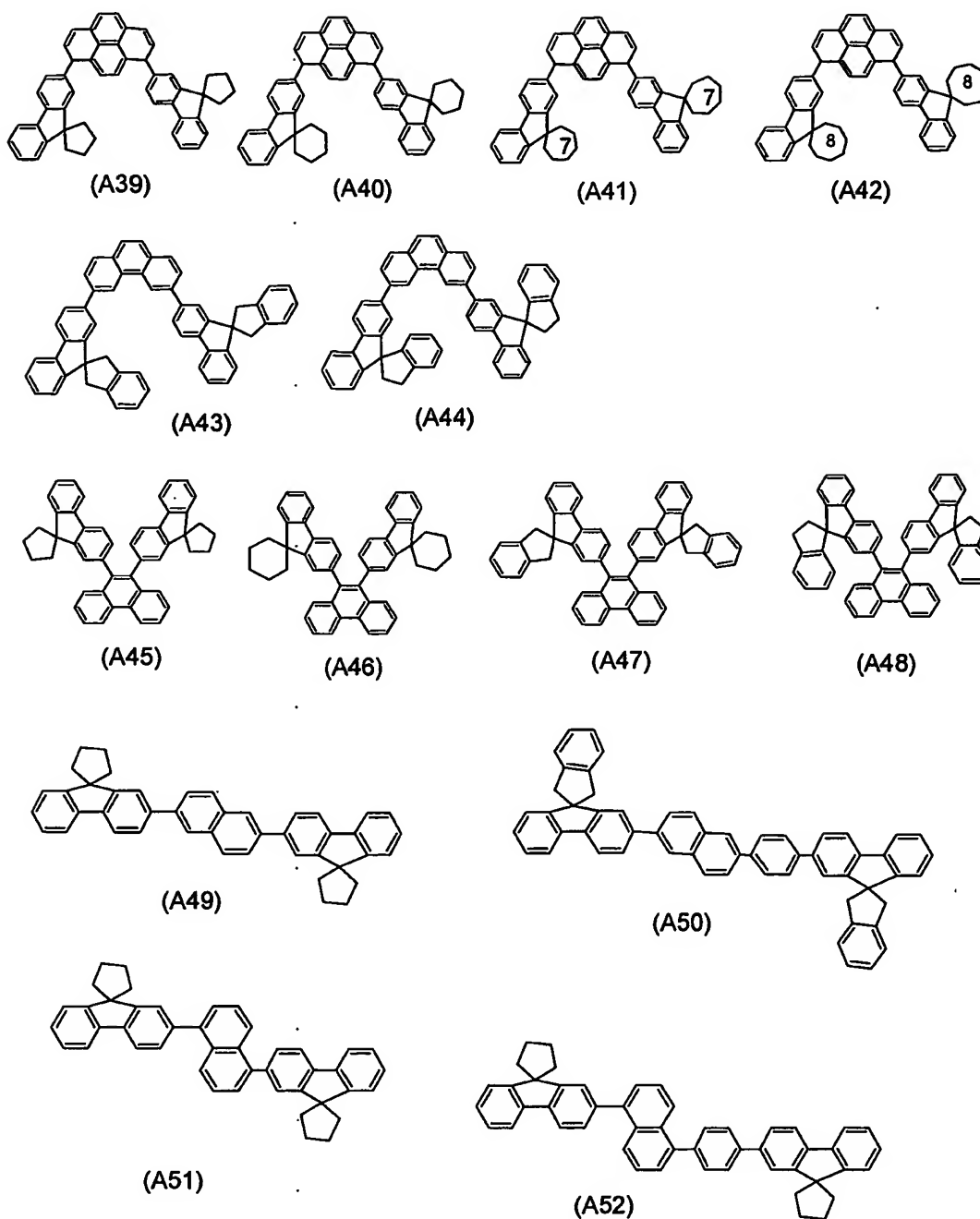


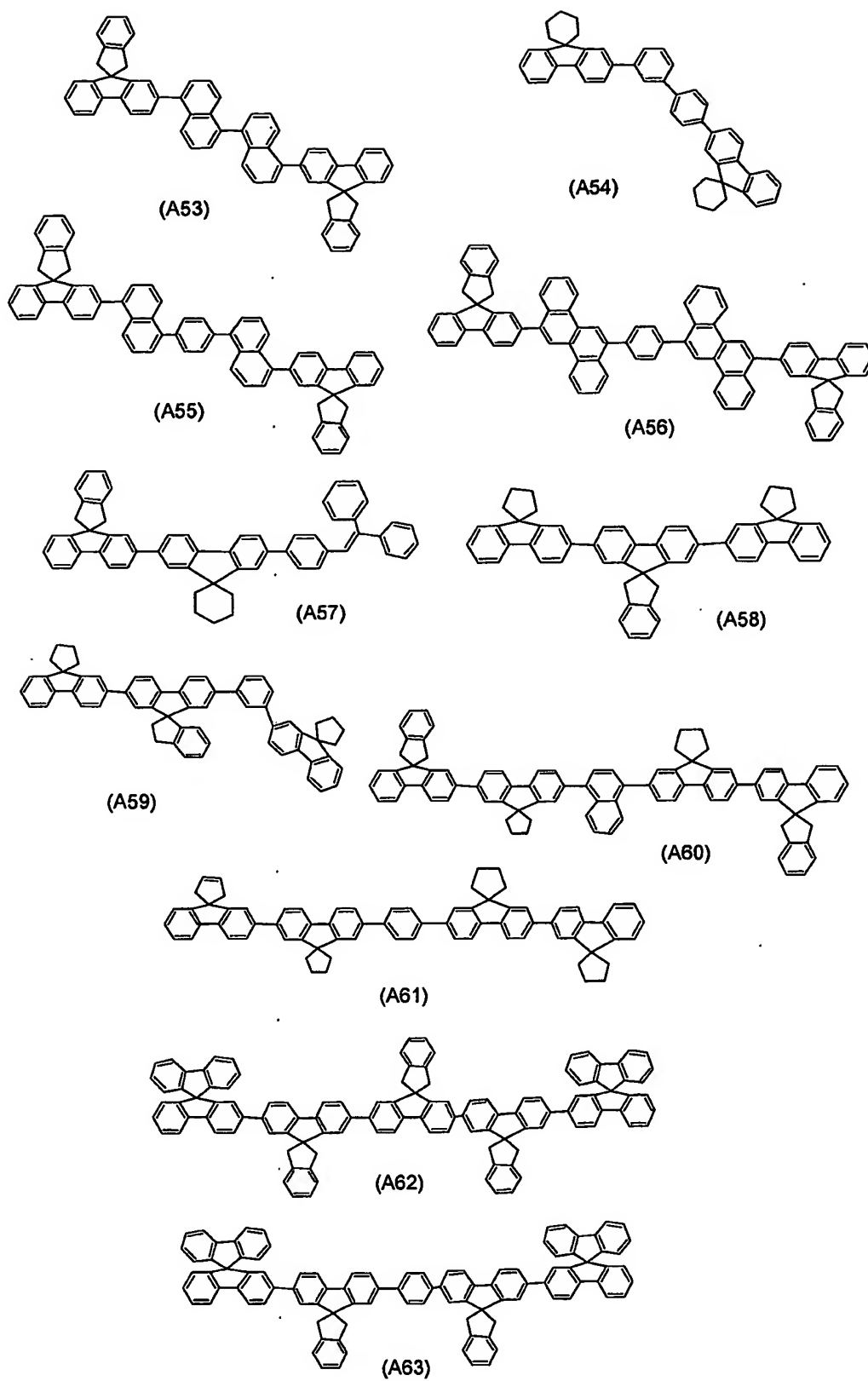
(A17)

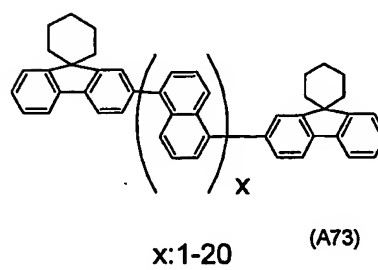
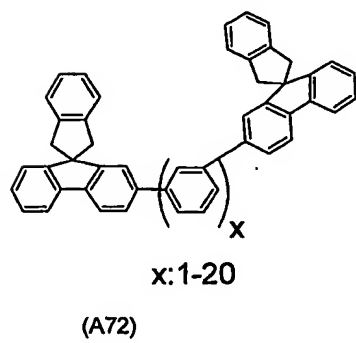
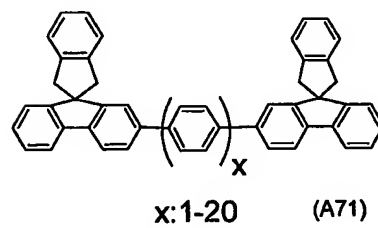
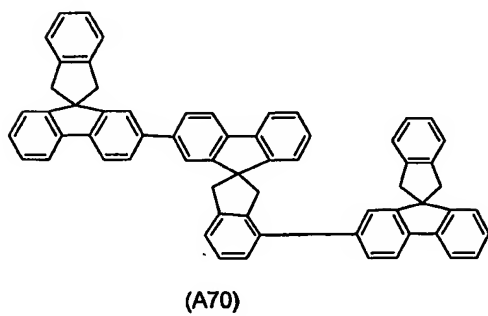
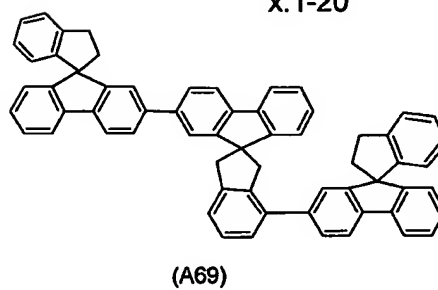
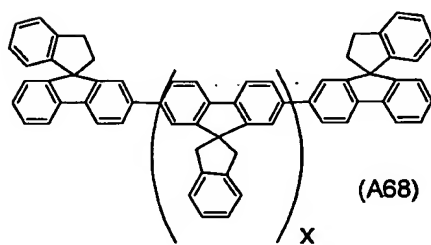
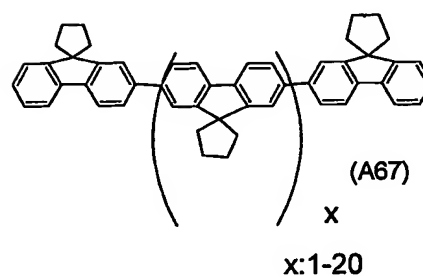
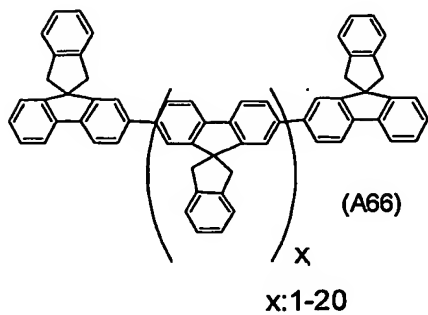
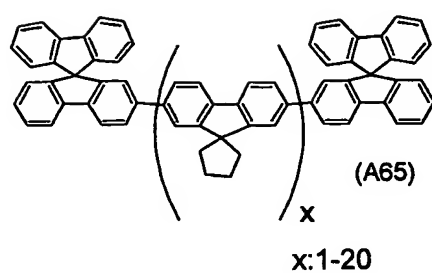
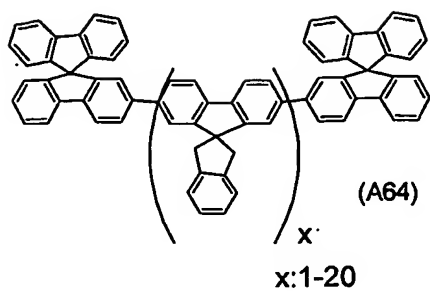


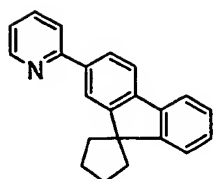
(A18)



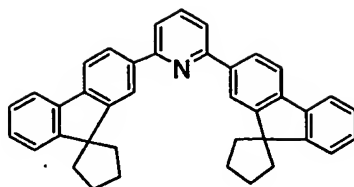




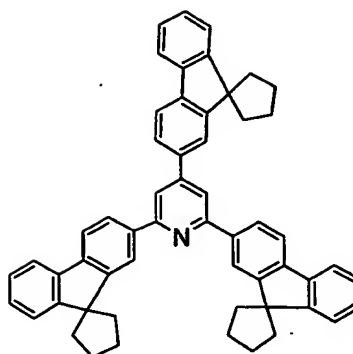




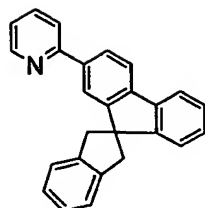
(A74)



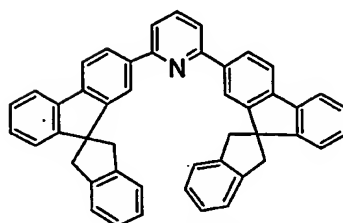
(A75)



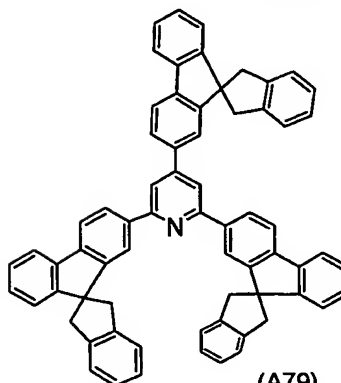
(A76)



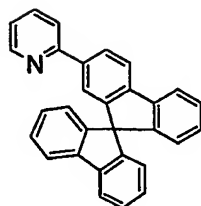
(A77)



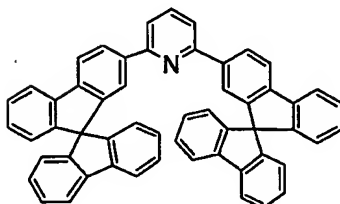
(A78)



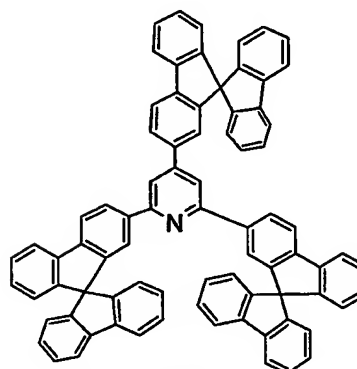
(A79)



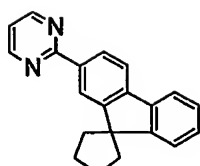
(A80)



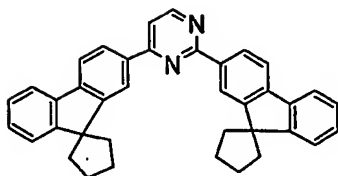
(A81)



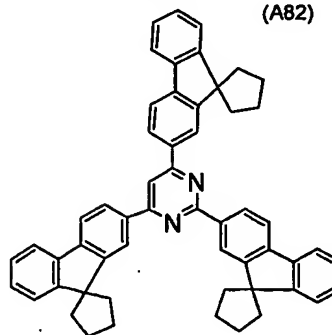
(A82)



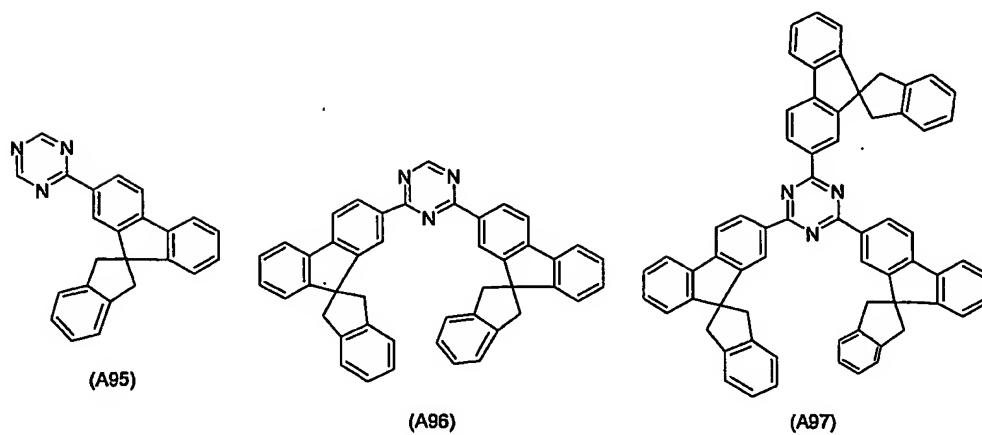
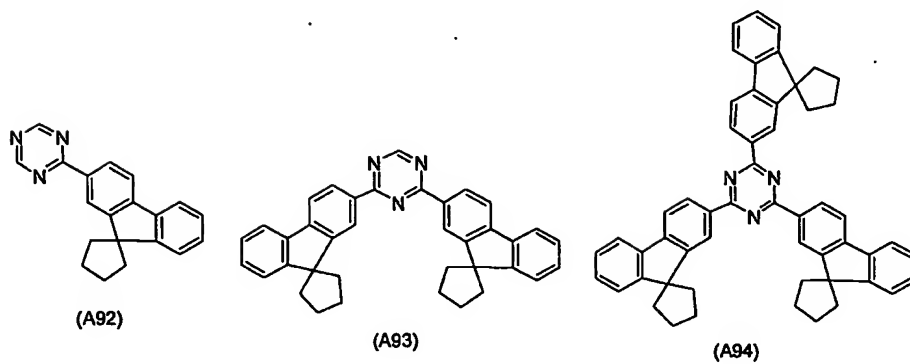
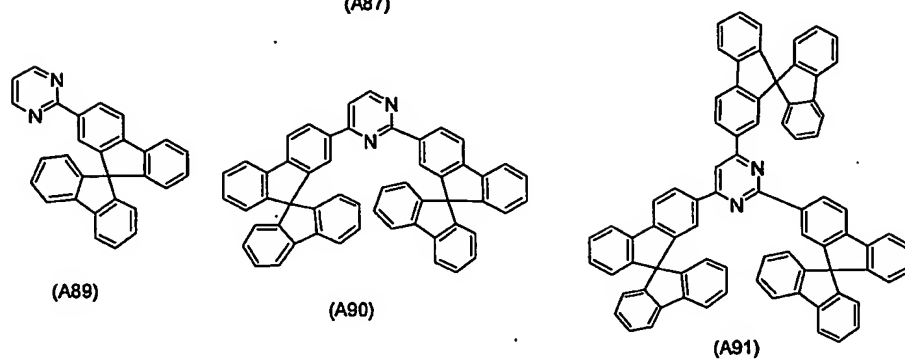
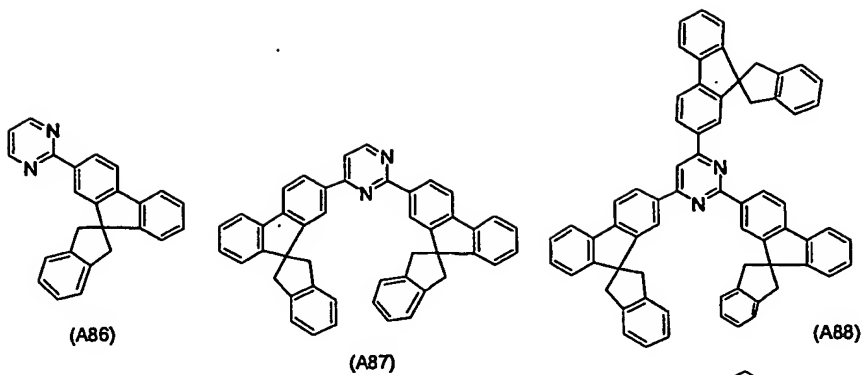
(A83)

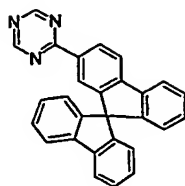


(A84)

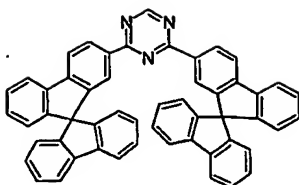


(A85)

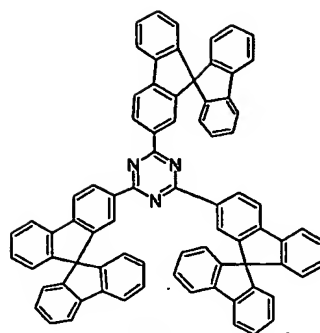




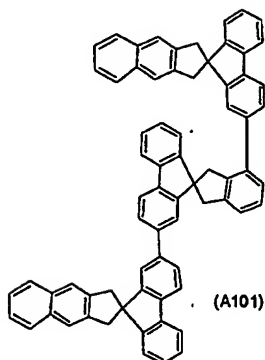
(A98)



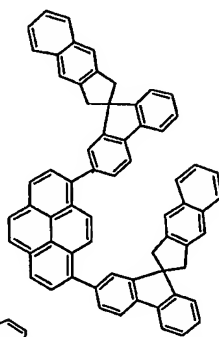
(A99)



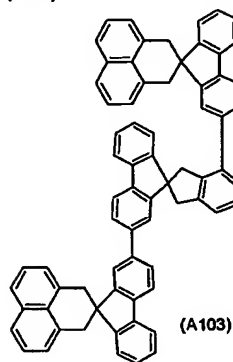
(A100)



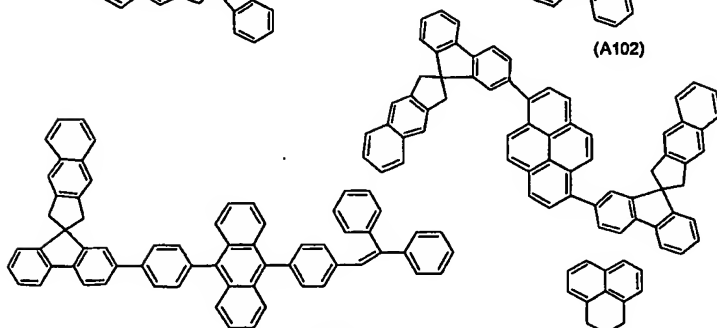
(A101)



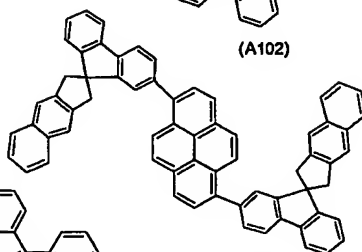
(A102)



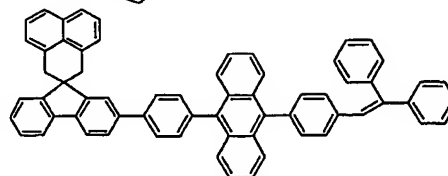
(A103)



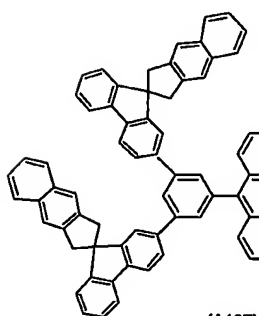
(A104)



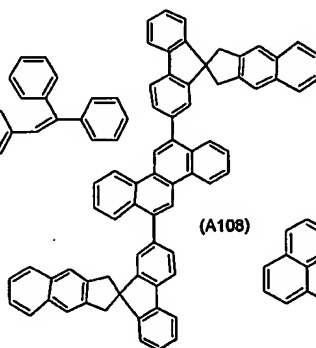
(A105)



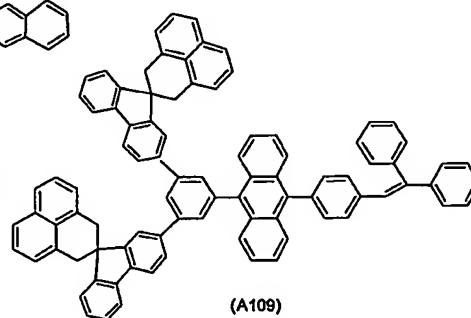
(A106)



(A107)



(A108)



(A109)

以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

本発明の有機EL素子は、少なくとも発光層を含む一層以上の有機薄膜層を陽極と陰極とで構成された一対の電極で挟持してなる有機EL素子において、前記有機薄膜層の少なくとも一層が、前記スピロ結合含有化合物を含む。

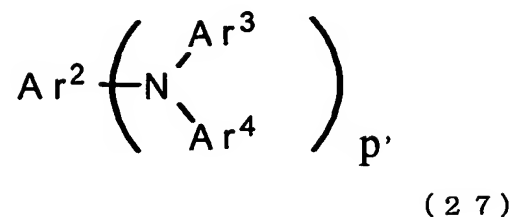
本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
- (13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

などの構造を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

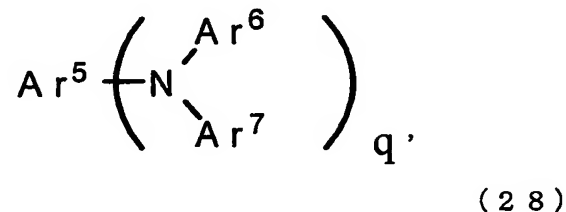
本発明のスピロ結合含有化合物は、上記のどの層に用いられてもよいが、発光層に用いられることが好ましい。本発明のスピロ結合含有化合物を発光層に用いる場合は、通常、有機EL素子に用いられている各種の有機材料と混合し、使用することができ、特に好ましくは、ドーパントとして以下の一般式(27)で表わされるスチリル基含有アミン化合物や、一般式

(28) で表わされるアリールアミン化合物を用いることができる。



[一般式(27)中、 Ar^2 は、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、スチルベン、ジスチルルアリールから選ばれる基であり、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ水素原子又は核炭素数が6～20の芳香族基であり、 $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^4$ は置換されいてもよい。 p' は、1～4の整数である。さらに好ましくは Ar^3 又は Ar^4 はスチリル基が置換されている。]

ここで、核炭素数が6～20の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ターフェニル基等が好ましい。



[一般式(28)中、 $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^7$ は、置換されていてもよい核炭素数5～40のアリール基である。 q' は、1～4の整数である。]

ここで、核原子数が5～40のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナンスリル、ピレニル、コロニル、ビフェニル、ターフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル、フルオランテニル、アセナフトフルオランテニル、スチルベン等が好ましい。なお、核原子数が5～40のアリール基は、さらに置換基により置換されていてもよく、好ましい置換基としては、炭素数1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、i-プロピル

基、*n*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1~6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-プロポキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5~40のアリール基、核原子数5~40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5~40のアリール基を有するエステル基、炭素数1~6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素等)が挙げられる。

本発明の有機EL素子は透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400~700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

本発明の有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層または発光層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅等が適用できる。また陰極としては、電子輸送層または発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。

陽極は、これらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくすることが好ましい。また陽極のシート抵抗は、数百 Ω/\square 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm \sim 1 μ m、好ましくは10 \sim 200nmの範囲で選択される。

本発明の有機EL素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。すなわち、

- ①注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能
- ②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

がある。ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により発光層に本発明のスピロ原子含有化合物からなる発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させても良く、また本発明の化合物からなる発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層しても良い。

本発明の有機EL素子において、前記正孔注入、輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入、輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-4} cm²/V \cdot 秒であれば好ましい。

本発明の化合物を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明の化合物単独で正孔注入、輸送層を形成しても良いし、他の材料と混合して用いても良い。

本発明の化合物と混合して正孔注入、輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、芳香族第三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、さらにはポリビニルカルバゾール、ポリエチレンジオキシチオフエン・ポリスルホン酸（PEDOT・PSS）などが挙げられる。さらに、具体例としては、トリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-

53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリアルアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書等)に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

また、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4, 4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ビフェニル（以下NPDと略記する）、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス（N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（以下MTDATAと略記する）等を挙げるができる。

また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

正孔注入、輸送層は上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入、輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入、輸送層は正孔輸送帯域に本発明の化合物を含有していると好ましく、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されてもよいし、または前記正孔注入、輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入、輸送層を積層したものであってもよい。

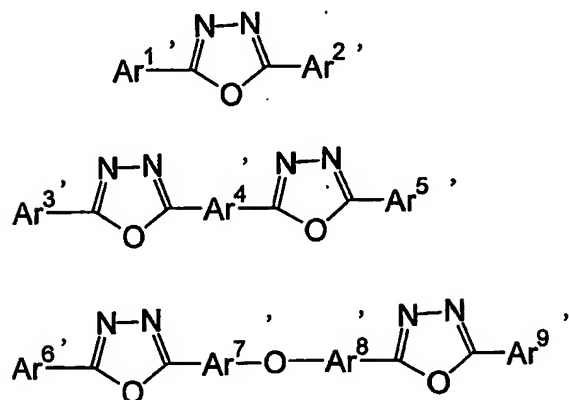
本発明の有機EL素子において、有機半導体層は発光層への正孔注入ま

たは電子注入を助ける層であって、 10^{-10} S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリーールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリーールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

本発明の有機EL素子において、電子注入層は発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン、その誘導体の金属錯体やオキサジアゾール誘導体が好適である。

この8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）を電子注入層として用いることができる。

また、オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

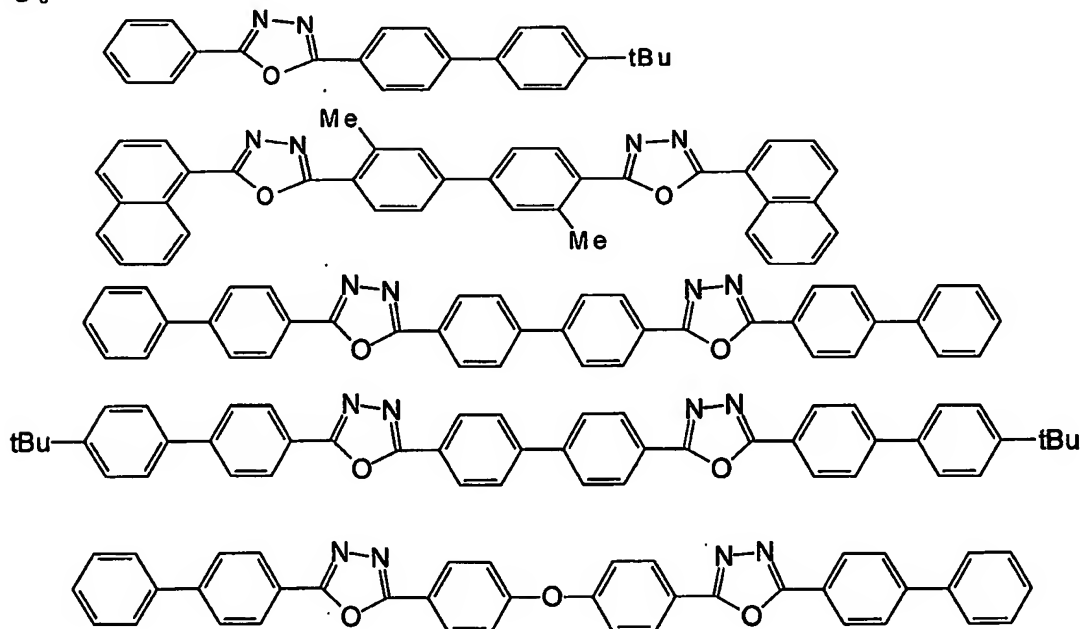


（式中 Ar^{1'}, Ar^{2'}, Ar^{3'}, Ar^{5'}, Ar^{6'}, Ar^{9'} はそれぞれ置換または無置換のアリーール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なる

っていてもよい。また、 $Ar^{4'}$, $Ar^{7'}$, $Ar^{8'}$ は置換または無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

ここで、アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。また、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

この電子伝達性化合物の具体例としては下記のを挙げる事ができる。



本発明の有機EL素子の好ましい形態に、電子を輸送する領域または陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸

化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Li（仕事関数：2.93 eV）、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）、およびBa（仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が3.0 eV以下のものが特に好ましい。

本発明の有機EL素子において、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよく、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。

このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び NaO が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ

土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物または酸化窒化物等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

本発明の有機 EL 素子の陰極としては仕事関数の小さい (4 eV 以下) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は 10% より大きくすることが好ましい。また陰極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましく、膜厚は通常 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ 、好ましくは $50 \sim 200\text{ nm}$ である。

本発明の有機 EL 素子は、超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一对の電極

間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。また、これらの混合物や積層物を用いてもよい。

本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、スピコーティング法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子に用いる、前記一般式(1)で示されるスピロ結合含有化合物を含有する有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピコーティング法、キャストリング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1 μ mの範囲が好ましい。

なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5～40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

本発明のスピロ結合含有化合物は、スピロ原子を有するために有機溶剤に対する溶解性が高い。このため、湿式製造法による有機EL素子の作製に好適に用いられ、本発明の化合物の中で分子量が高く、真空蒸着法によ

る薄膜形成が困難な場合でも、ディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法により、容易に薄膜を形成することができる。

本発明の発光性塗膜形成用材料は、前記スピロ結合含有化合物を含む有機溶剤溶液からなるものである。なお、発光性塗膜形成用材料とは、例えば有機EL素子において、発光に関与する有機化合物層、具体的には発光層、正孔注入（輸送）層、電子注入（輸送）層などを、塗膜を形成して作製する材料のことである。

本発明のスピロ結合含有化合物の溶解に用いられる有機溶媒としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン系炭化水素系溶媒、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、オクタン、デカンなどの炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒等が挙げられる。なかでも、ハロゲン系炭化水素系溶媒や炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒が好ましい。また、これらの溶媒は単独で使用しても複数混合して用いてもよい。なお、使用可能な溶媒はこれらに限定されるものではない。

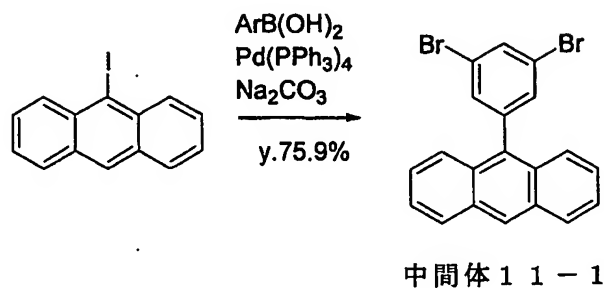
また、本発明の発光性塗膜形成用材料の溶液には、所望によりドーパントをあらかじめ溶解させておいてもよい。このドーパントとしては前記般式（27）や（28）で表されるアミン化合物を用いることができる。また、必要に応じ、他の各種添加剤を溶解しておいてもよい。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

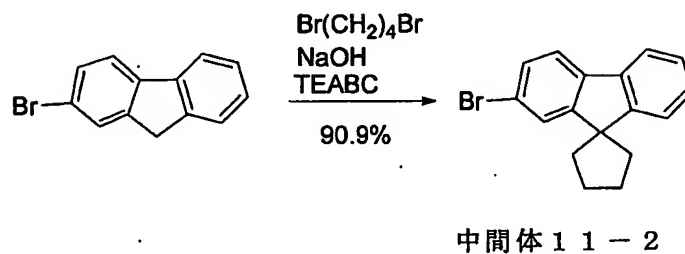
実施例 1（化合物（A 1 1）の合成）

化合物（A 1 1）の合成経路を以下に示す。

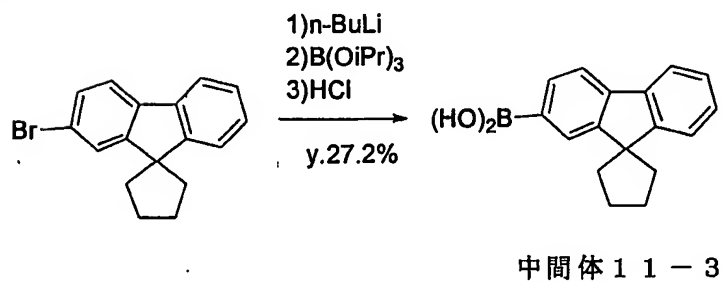
（1）



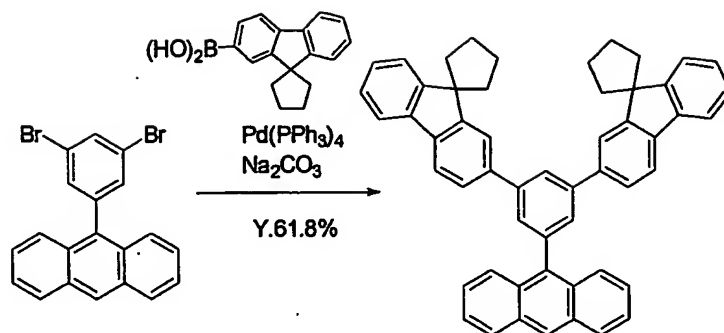
（2）



（3）

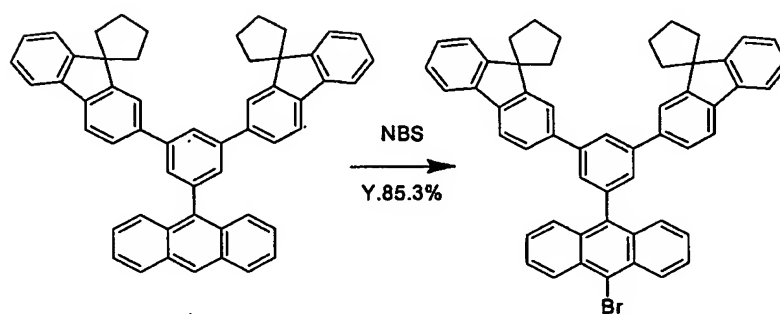


(4)



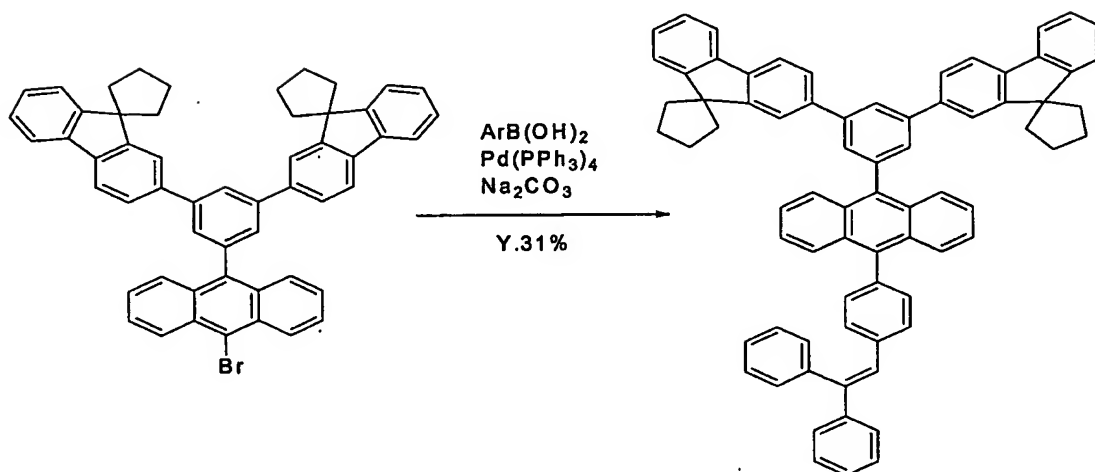
中間体 11-4

(5)



中間体 11-5

(6)



化合物 (A11)

(1) 中間体 11-1 の合成

三つ口フラスコに 3, 5-ジブロモベンゼン-1-ボロン酸 (5.0g, 17.9mmol)、9-ヨードアントラセン (6.53g, 21.5mmol)、Pd (PPh₃)₄ (0.62g, 0.54mmol) を入れ、アルゴン置換した。これに、トルエン (50ミリリットル) と炭酸ナトリウム (5.69g, 53.7mmol) の水溶液 (27ミリリットル) を加え、8 時間加熱還流した。反応液をトルエンで抽出し、減圧濃縮した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒; 塩化メチレン) で精製し、中間体 11-1 を得た。

収量: 5.60g、収率: 75.9%

(2) 中間体 11-2 の合成

アルゴン置換された 100 ミリリットル三つ口フラスコに 2-ブロモフルオレン (10g, 40.8mmol)、ジメチルスルフォキシド (15ミリリットル)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (0.19g, 0.82mmol) を入れ、攪拌しながら 50wt% 水酸化ナトリウム水溶液 (6.5 ミリリットル) を滴下した。その後、1, 4-ジブロモブタン (8.81g, 40.8mmol) を加え、5 時間攪拌した。反応液に水 (100 ミリリットル)、トルエン (100 ミリリットル) を加え、有機層を分離した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターで減圧濃縮し、中間体 11-2 を得た。90MHz ¹H-NMR の測定値を以下に示す。

収量: 11.1g、収率: 90.9%

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 7.7-7.2 (m, 7H)、2.1 (s, 8H)

(3) 中間体 11-3 の合成

アルゴン置換された 300 ミリリットルフラスコに中間体 11-2 (5.0g, 16.7mmol)、無水トルエン (10ミリリットル)、無水エーテル (40ミリリットル) を入れ、-60℃ に冷却した後、n-ブチルリチウム 1.59M ヘキサン溶液 (12.6ミリリットル) を入れた。反応液を -20℃ で 1 時間攪拌

した後、 -60°C に冷却し、ほう酸トリイソプロピル (6.28 g, 33.4mmol) の無水エーテル溶液 (40ミリリットル) を加え、1 時間攪拌した。反応液を徐々に室温まで昇温させ、一晩放置した。反応液に 2 N 塩酸 (100ミリリットル) を加え、室温で 1 時間攪拌した後、有機層を分離した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後エバポレーターで減圧濃縮した。得られた固体を *n*-ヘキサンで洗浄し、中間体 11-3 を得た。90MHz ^1H -NMR の測定値を以下に示す。

収量 : 1.20g 、収率 : 27.2%

^1H -NMR (CDCl_3) : δ (ppm) 8.4-8.2 (m, 2H) , 7.9-7.6 (m, 2H) , 7.5-7.2 (m, 3H) , 2.2 (br s, 8H)

(4) 中間体 11-4 の合成

アルゴン置換された三つ口フラスコに中間体 11-1 (0.93 g, 2.27mmol) , 中間体 11-3 (1.50 g, 5.68mmol) , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.16 g, 0.14mmol) 、トルエン (15ミリリットル) 、炭酸ナトリウム (1.44 g, 13.6mmol) の水溶液 (6.8ミリリットル) を加え、 80°C で 9 時間加熱した。反応液に水 (100ミリリットル) 、トルエン (100ミリリットル) を加え、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで減圧濃縮し、得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒 : 塩化メチレン/ヘキサン = 1 / 3) で精製し、中間体 11-4 を得た。90MHz ^1H -NMR の測定値を以下に示す。

収量 : 0.97g 、収率 : 61.8%

^1H -NMR (CDCl_3) : δ (ppm) 8.6 (s, 1H) , 8.2-7.8 (m, 5H) , 7.7 (br s, 10H) , 7.5-7.2 (m, 10H) , 2.12 (s, 16H)

(5) 中間体 11-5 の合成

中間体 11-4 (0.95g, 1.37mmol) をジメチルホルムアミド (10ミリリットル) に溶かし、*N*-ブロモスクシンイミド (0.29g, 1.65mmol) を

加え、室温で4時間攪拌した。反応液に水(100ミリリットル)を加え、析出物を濾過し、エタノールで洗浄した。得られた固体を乾燥した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:塩化メチレン/ヘキサン=1/3)で精製し、中間体11-5を得た。90MHz ^1H -NMRの測定値を以下に示す。

収量: 0.90g、収率: 85.3%

^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 8.69 (d, 2H), 8.2-7.2 (m, 23H), 2.12 (s, 16H)

(6) 1-(10-(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)アントラセン-9-イル)-3,5-ジ(スピロ[シクロペンタン-1,9'-フルオレン-2'-イル])ベンゼン(化合物(A11))の合成

アルゴン置換された三つ口フラスコに中間体11-5(0.81g, 1.05mmol), 4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニルボロン酸(0.38g, 1.26mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (36 μg , 32 μmol)、トルエン(5ミリリットル)、炭酸ナトリウム(0.33g, 3.15mmol)の水溶液(1.5ミリリットル)を加え、80℃で9時間加熱した。反応液に水(100ミリリットル)、トルエン(100ミリリットル)を加え、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで減圧濃縮し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:塩化メチレン/ヘキサン=1/3)で精製し、化合物(A11)を得た。90MHz ^1H -NMR及びFD-MS(フィールドディソープションマス分析)の測定により目的物であることを確認した。測定結果を以下に示す。

収量: 0.31g、収率: 31%

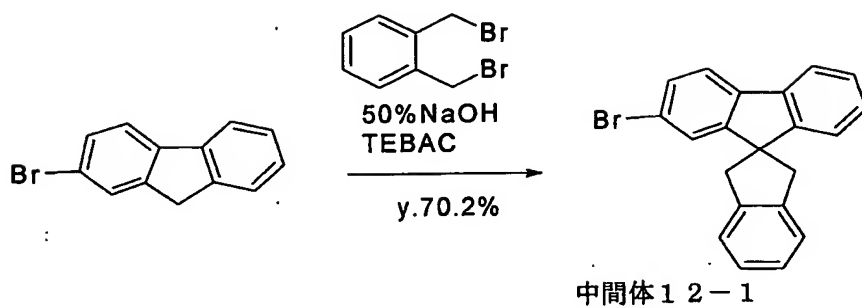
^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 8.2-7.2 (m, 40H), 2.12 (s, 16H)

FD-MS: calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{56}$ =944, found m/z =944 (M^+ , 100).

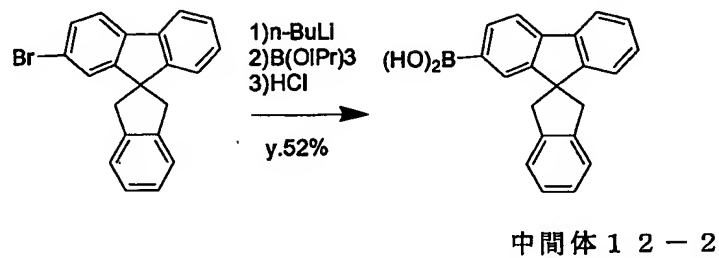
実施例 2 (化合物 (A 1 2) の合成)

化合物 (A 1 2) の合成経路を以下に示す。

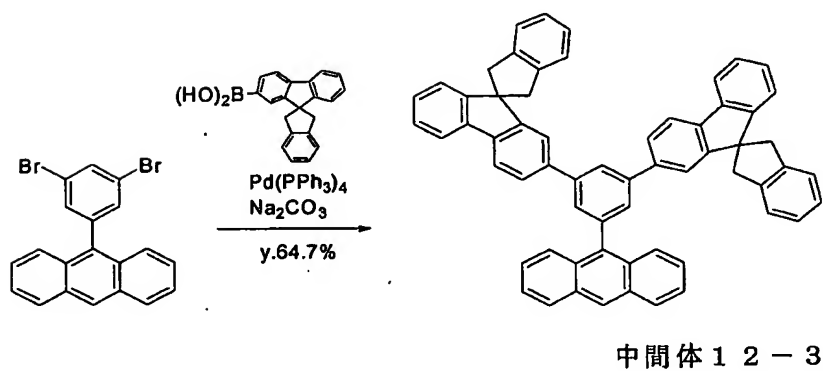
(1)



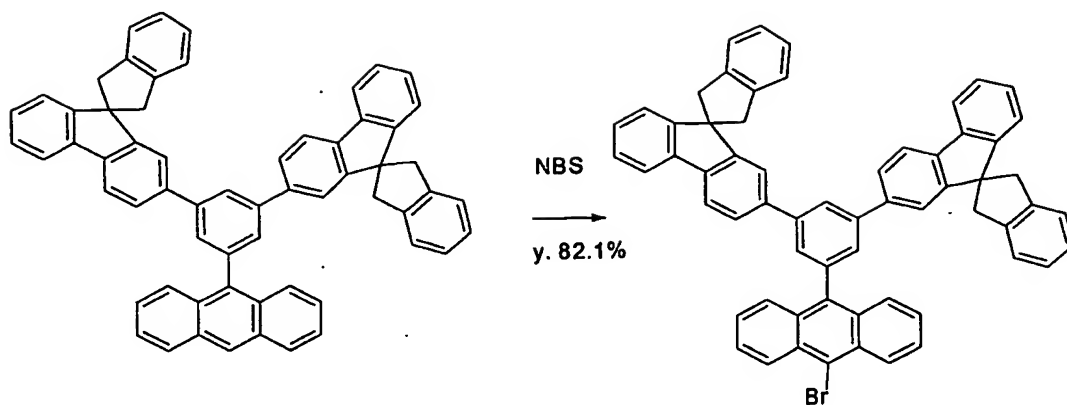
(2)



(3)

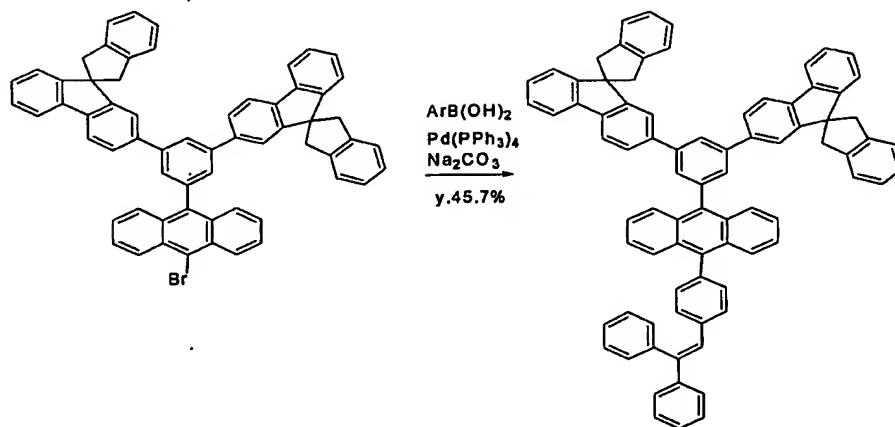


(4)



中間体 12-4

(5)



化合物 (A 12)

(1) 中間体 12-1 の合成

アルゴン置換された 100ミリリットル三つ口フラスコに 2-ブロモフルオレン (10g, 40.8mmol)、ジメチルスルフォキシド (15ミリリットル)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (0.19g, 0.82mmol)、 α, α' -ジブロモキシレン (10.8g, 40.8mmol) を加え、攪拌しながら 50wt% 水

酸化ナトリウム水溶液（6.5ミリリットル）を滴下し、二日間80℃で撹拌した。反応液に水（100ミリリットル）、トルエン（100ミリリットル）を加え、有機層を分離した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターで減圧濃縮し、中間体12-1を得た。

収量：9.95g、収率：70.2%

（2）中間体12-2の合成

実施例1の（3）において、中間体11-2の代わりに中間体12-1（5.78g，16.7mmol）を用いた以外は同様にして合成を行い中間体12-2を得た。

収量：2.71g、収率：52%

（3）中間体12-3の合成

実施例1の（4）において、中間体11-3のかわりに中間体12-2（1.77g，5.68mmol）を用いた以外は同様にして合成を行い中間体12-3を得た。

収量：1.47g、収率：64.7%

（4）中間体12-4の合成

実施例1の（5）において、中間体11-4のかわりに中間体12-3（1.08g，1.37mmol）を用いた以外は同様にして合成を行い中間体12-4を得た。

収量：0.97g、収率：82.1%

（5）1-（10-（4-（2，2-ジフェニルビニル）フェニル）アントラセン-9-イル）-3，5-ジ（スピロ[インダネン-2，9'-フルオレン-2'-イル]）ベンゼン（化合物（A12））の合成

実施例1の（6）において、中間体11-5のかわりに中間体12-4（0.91g，1.05mmol）を用いた以外は同様にして合成を行い化合物（A12）を得た。FD-MSの測定により目的物であることを確認した。測定結果

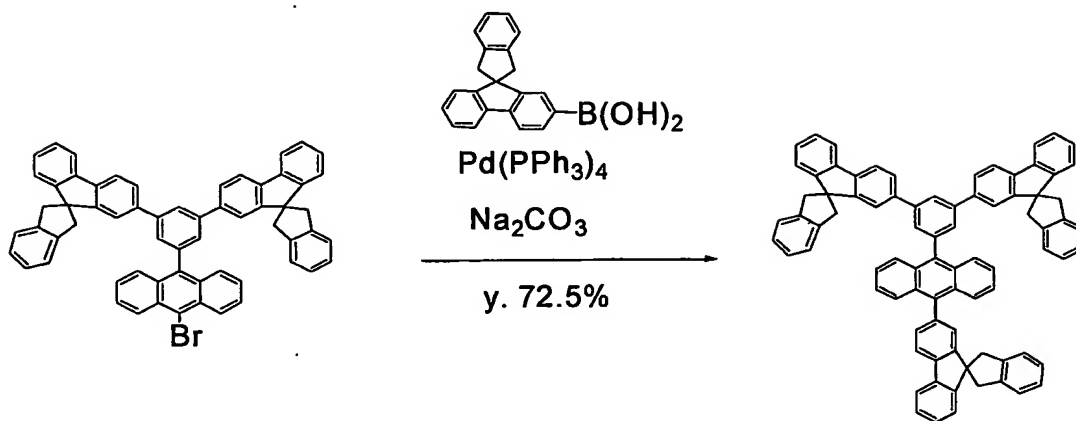
を以下に示す。

収量：0.50g、収率：45.7%

FD-MS : calcd for $C_{82}H_{96}=1040$, found $m/z = 1040$ (M^+ , 100).

実施例 3 (化合物 (A 2 6) の合成)

化合物 (A 2 6) の合成経路を以下に示す。



化合物 (A 2 6)

(1) 1-(10-(スピロ[インダナン-2, 9'-フルオレン-2'-イル]))アントラセン-9-イル)-3, 5-ジ(スピロ[インダナン-2, 9'-フルオレン-2'-イル])ベンゼン(化合物 A 2 6) の合成

実施例 2 の (5) において、4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニルボロン酸のかわりに中間体 1 2-2 (0.39g, 1.26mmol)を用いた以外は同様に合成を行い化合物 (A 2 6) を得た。FD-MS の測定により目的物であることを確認した。測定結果を以下に示す。

収量：0.80g、収率：72.5%

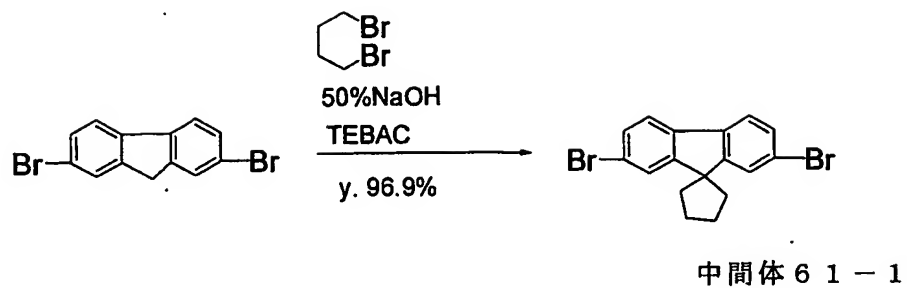
FD-MS : calcd for $C_{83}H_{56}=1052$, found $m/z = 1052$ (M^+ , 100).

【 0 0 6 8 】

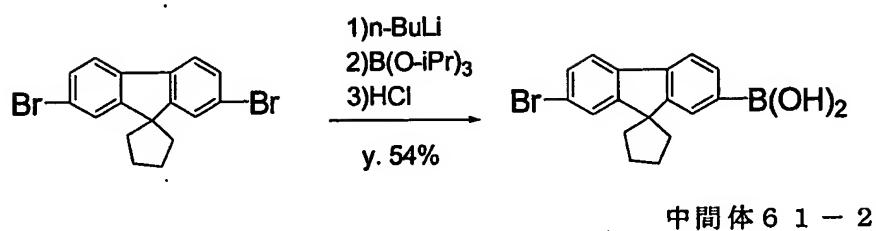
実施例 4 (化合物 (A 6 1) の合成)

化合物 (A 6 1) の合成経路を以下に示す。

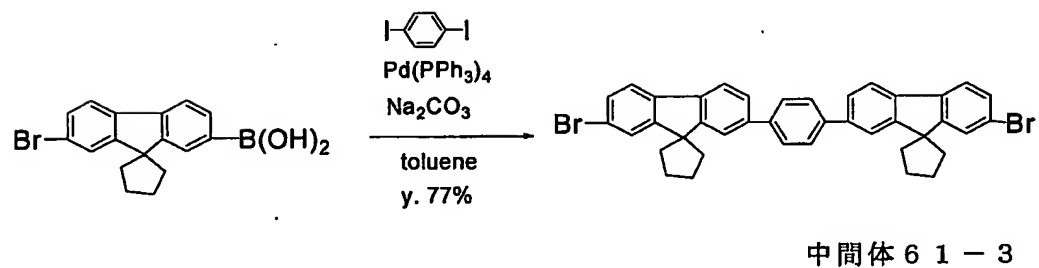
(1)



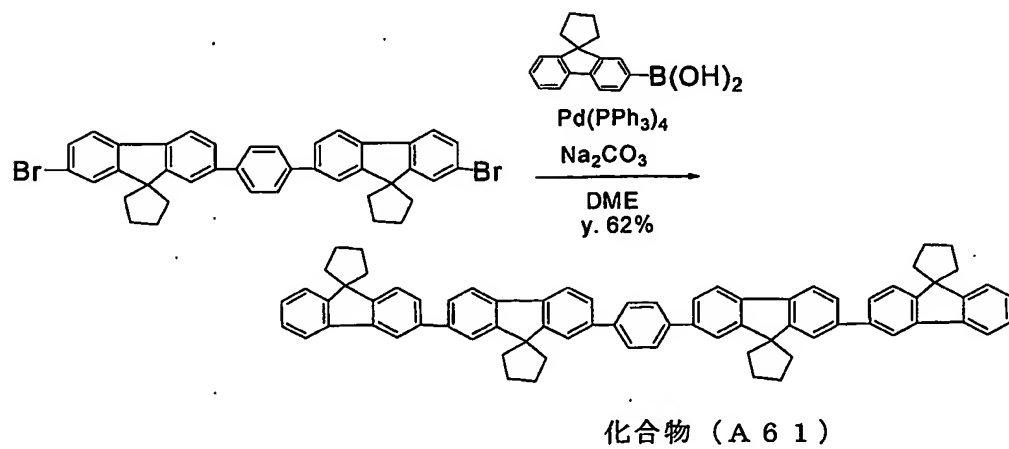
(2)



(3)



(4)



(1) 中間体 6 1-1 の合成

アルゴン置換された 100 ミリリットル三つ口フラスコに 2-ブロモフルオレン (2.0g, 6.17mmol)、ジメチルスルフォキシド (3 ミリリットル)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (0.031g, 0.136mmol) を入れ、攪拌しながら 50wt% 水酸化ナトリウム水溶液 (1 ミリリットル) を滴下した。その後、1, 4-ジブロモブタン (1.33g, 6.17mmol) を加え、5 時間攪拌した。反応液に水 (100 ミリリットル)、トルエン (100 ミリリットル) を加え、有機層を分離した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターで減圧濃縮し、固体を得た。得られた固体をメタノールで洗浄し、中間体 6 1-1 を得た。90MHz ^1H -NMR の測定値を以下に示す。

収量 : 2.26g、収率 : 96.9%

^1H -NMR (CDCl_3) : δ (ppm) 7.6-7.4 (m, 6H)、2.09 (s, 8H)

(2) 中間体 6 1-2 の合成

アルゴン置換された 300 ミリリットルフラスコに中間体 6 1-1 (5.0g, 13.2mmol)、無水トルエン (10 ミリリットル)、無水エーテル (40 ミリリットル) を入れ、 -60°C に冷却した後、 n -ブチルリチウム 1.59M ヘキサン溶液 (8.3 ミリリットル, 13.2mmol) を入れた。反応液を -20°C で 1 時間攪拌した後、 -60°C に冷却し、ほう酸トリエソプロピル (4.97g, 26.4mmol) の無水エーテル溶液 (40 ミリリットル) を加え、1 時間攪拌した。反応液を徐々に室温まで昇温させ、一晩放置した。反応液に 2 N 塩酸 (100 ミリリットル) を加え、室温で 1 時間攪拌した後、有機層を分離した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後エバポレーターで減圧濃縮した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒 : ヘキサン / 塩化メチレン = 2 / 1) で精製し、中間体 6 1-2 を得た。

収量 : 2.44g、収率 : 54%

(3) 中間体 6 1 - 3 の合成

アルゴン置換された三つ口フラスコに中間体 6 1 - 2 (2.0g, 5.83mmol), 1, 4 - ジョードベンゼン (0.77g, 2.33mmol), Pd (PPh₃)₄ (0.16g, 0.14mmol)、トルエン (15ミリリットル)、炭酸ナトリウム (1.48g, 14.0mmol) の水溶液 (7.5 ミリリットル) を加え、80℃で9時間加熱した。反応液に水 (100ミリリットル)、トルエン (100ミリリットル) を加え、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで減圧濃縮し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒: 塩化メチレン/ヘキサン = 1/3) で精製し、中間体 6 1 - 3 を得た。
収量: 1.21g、収率: 77%

(4) 1, 4 - ジ (スピロ [シクロペンタン-1, 9' - フルオレン-7' - (スピロ [シクロペンタン-1, 9' - フルオレン-2' - イル) 2' - イル]) ベンゼン (化合物 (A 6 1)) の合成

アルゴン置換された三つ口フラスコに中間体 6 1 - 3 (1.0g, 1.5mmol), 中間体 1 1 - 3 (1.0g, 3.75mmol), Pd (PPh₃)₄ (0.17g, 0.15mmol)、ジメトキシエタン (DME) (1ミリリットル)、炭酸ナトリウム (0.95g, 8.96mmol) の水溶液 (4.5ミリリットル) を加え、80℃で2時間加熱した。反応液に水 (100ミリリットル)、トルエン (100ミリリットル) を加え、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで減圧濃縮し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒: 塩化メチレン/ヘキサン = 1/3) で精製し、化合物 (A 6 1) を得た。FD-MS の測定により目的物であることを確認した。測定結果を以下に示す。

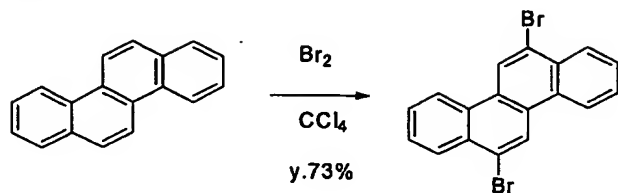
収量: 0.88g、収率: 62%

FD-MS : calcd for C₇₄H₆₂ = 950, found m/z = 950 (M⁺, 100).

実施例 5 (化合物 (A 3 1)) の合成

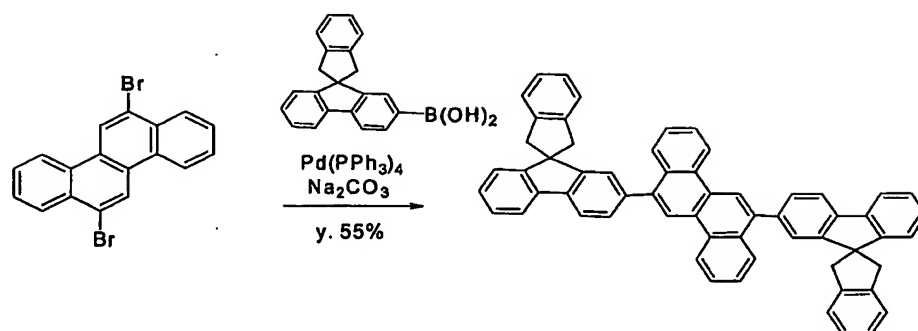
化合物 (A 3 1) の合成経路を以下に示す。

(1)



中間体 3 1 - 1

(2)



化合物 (A 3 1)

(1) 中間体 3 1 - 1 の合成

フラスコに四塩化炭素 (400ミリリットル)、クリセン (15 g, 66mmol) を入れ、室温で臭素／四塩化炭素 (10ミリリットル, 0.19mol／100ミリリットル) をゆっくり滴下した。この溶液を激しく攪拌しながら、5時間還流した。反応液を冷却した後、析出した固体を濾過し、メタノールで洗浄した。トルエンより再結晶を行い、中間体 3 1 - 1 を得た。90MHz $^1\text{H-NMR}$ の測定値を以下に示す。

収量 : 18.5g 、収率 : 73%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) 9.0(s, 2H), 8.8-8.7(m, 2H), 8.5-8.4(m, 2H), 7.9-7.7 (m, 4H)

(2) 6, 12-ジ (スピロ [インダン-2, 9'-フルオレン-2'-イル]) クリセン (化合物 (A 3 1)) の合成

実施例 4 の (4) において、中間体 6 1 - 3 の代わりに中間体 3 1 - 1 (0.58g, 1.5mmol) を、中間体 1 1 - 3 のかわりに中間体 1 2 - 2 (1.17g, 3.75mmol) を用いた以外は同様に合成を行い、化合物 (A 3 1) を得た。FD-MS の測定により目的物であることを確認した。測定結果を以下に示す。

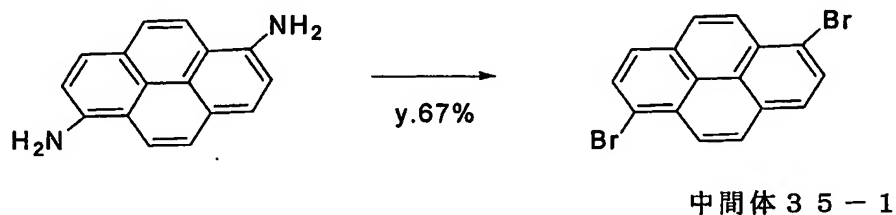
収量 : 0.63g 、 収率 : 55%

FD-MS : calcd for $C_{30}H_{20}$ = 760, found m/z = 760 (M^+ , 100).

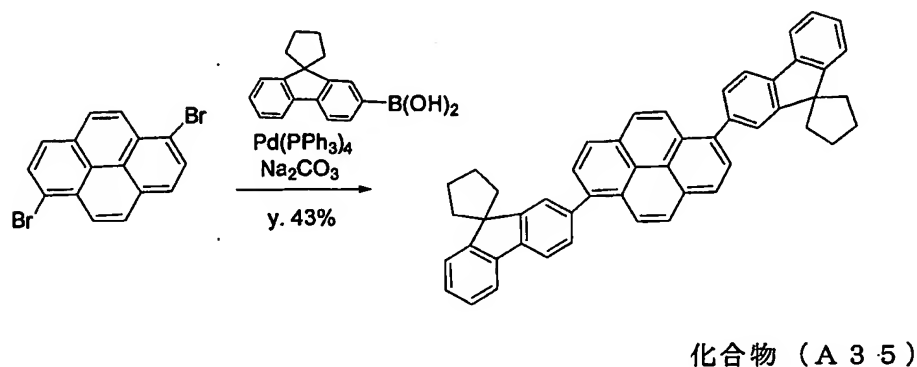
実施例 6 (化合物 (A 3 5) の合成)

化合物 (A 3 5) の合成経路を以下に示す。

(1)



(2)



(1) 中間体 3 5 - 1 の合成

ビーカーに 1, 6 - ジアミノピレン (8.75g, 37.5mmol) を 47% HBr (60 ミリリットル) に加え、0℃に冷却後、 $NaNO_2$ (2.70g, 37.5mmol) の水溶液 (10 ミリリットル) を加え、攪拌した。これを CuBr (2.96g)、47% HBr (3 ミリリットル) の入ったフラスコに加え、60℃で 30 分攪拌した。ト

ルエンを用いて反応液から抽出し、減圧濃縮により粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン／塩化メチレン＝3／1）で精製し、中間体35-1を得た。

収量：7.43g、収率：55%

(2) 1,6-ジ（スピロ[シクロペンタン-1,9'-フルオレン-2'-イル]）ピレン（化合物(A35)）の合成

実施例4の(4)において、中間体61-3の代わりに中間体35-1(0.58g, 1.5mmol)を用いた以外は同様に合成を行い、化合物(A35)を得た。FD-MSの測定により目的物であることを確認した。測定結果を以下に示す。

収量：0.41g、収率：43%

FD-MS : calcd for $C_{50}H_{38}$ = 638, found m/z = 638 (M^+ , 100).

実施例7（有機EL素子の製造）

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。その基板の上に、スピコート法で正孔注入層に用いるポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）を100nmの膜厚で成膜し、ついで発光性塗膜形成用材料として合成した化合物(A11)のトルエン溶液を用いてPEDOTの上に発光層をスピコート法で成膜した。この時の膜厚は50nmであった。この膜上に膜厚10nmのトリス（8-キノリノール）アルミニウム膜（Alq膜）を成膜した。このAlq膜は、電子輸送層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi（Li源：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層（又は陰極）としてAlq:Li膜を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。

得られた素子について、発光輝度、発光効率を測定し、高温保存後（120℃、50時間保存後）の発光面の発光状態を観察した。その結果を表1に示す。

実施例 8 ～ 10

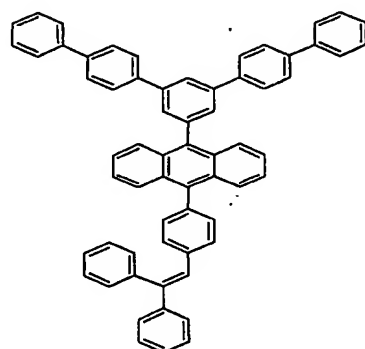
実施例7において、化合物（A11）の代わりに表1に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、発光輝度、発光効率を測定し、高温保存後（120℃、50時間後）の発光面の発光状態を観察した。それらの結果を表1に示す。

比較例 1

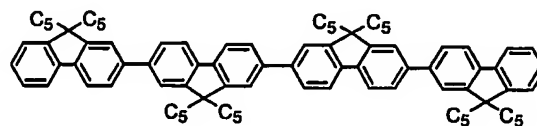
実施例7において、化合物（A11）の代わりに下記化合物（H1）を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、発光輝度、発光効率を測定し、高温保存後（120℃、50時間保存後）の発光面の発光状態を観察した。その結果を表1に示す。

比較例 2

実施例7において、化合物（A11）の代わりに下記化合物（H2）を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、発光輝度、発光効率を測定し、高温保存後（120℃、50時間保存後）の発光面の発光状態を観察した。その結果を表1に示す。なお、化合物（H2）において、C₅は、n-ペンチル基を示す。



(H1)

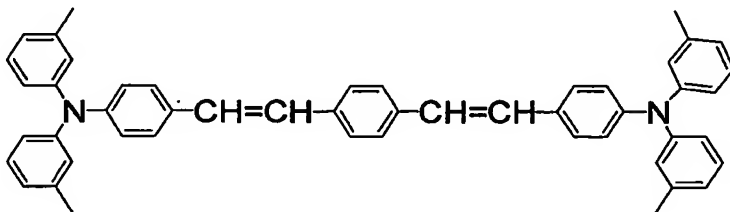


(H2)

実施例 11

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60 nmのN, N'-ビス（N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル）-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜（TPD232膜）を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。続けて、このTPD232膜上に膜厚20 nmのN, N', N', N'-テトラ（4-ビフェニル）-ジアミノビフェニレン層（TBDB膜）を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。さらに膜厚40 nmの化合物（A31）をホスト材料として蒸着し成膜した。同時に発光分子として、下記アリールアミン化合物のドーパントを、ドーパント：化合物（A31）の重量比3：40で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10 nmのAlq膜を成膜した。これは、電子輸送層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi（Li源：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層（又は陰極）としてAlq：Li膜（膜厚1.0 nm）を形成した。このAlq：Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。

ドーパント：



得られた素子について、発光効率を測定し、高温保存後（120℃、50時

間保存後)の発光面の発光状態を観察した。その結果を表2に示す。

実施例 1 2

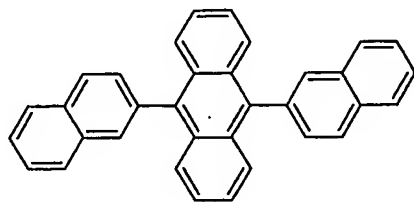
実施例 1 1において、化合物(A 3 1)の代わりに表1に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、発光効率を測定し、高温保存後(120℃、50時間保存後)の発光面の発光状態を観察した。その結果を表2に示す。

比較例 3

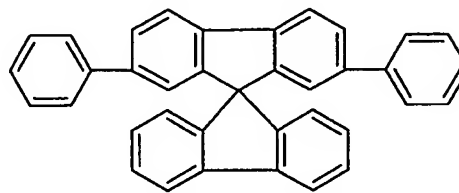
実施例 1 1において、化合物(A 3 1)の代わりに下記化合物(H 3)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、発光効率を測定し、高温保存後(120℃、50時間保存後)の発光面の発光状態を観察した。その結果を表2に示す。

比較例 4

実施例 1 1において、化合物(A 3 1)の代わりに下記化合物(H 4)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、発光効率を測定し、高温保存後(120℃、50時間保存後)の発光面の発光状態を観察した。その結果を表2に示す。



(H 3)



(H 4)

表 1

	発光層の有機材料	印加電圧 (V)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (ルーメン/W)	120℃, 50時間保存後の発光面の状態
実施例 7	A 1 1	5. 2	1 3 0	1. 6	青色均一発光
実施例 8	A 1 2	5. 4	1 5 0	1. 8	青色均一発光
実施例 9	A 2 6	5. 2	1 6 0	1. 9	青色均一発光
実施例 10	A 6 1	5. 2	1 3 0	1. 5	青色均一発光
比較例 1	H 1	7. 1	1 0 0	0. 9	結晶成長あり
比較例 2	H 2	5. 5	1 2 0	1. 2	色変化あり

表 2

	発光層の有機ホスト材料	印加電圧 (V)	発光効率 (ルーメン/W)	120℃, 50時間保存後の発光面の状態
実施例 11	A 3 1	5. 3	4. 6	青色均一発光
実施例 12	A 3 5	5. 6	5. 2	青色均一発光
比較例 3	H 3	7. 4	2. 1	結晶成長あり
比較例 4	H 4	7. 8	3. 1	青色均一発光

表 1 及び 2 の実施例 7 ～ 1 2 に示したように、本発明のスピロ結合含有化合物を利用した有機 EL 素子が、低電圧でありながら高い発光輝度及び発光効率を有し、青色発光が得られ、しかも、高温耐熱性を有するため、均一な青色を発光する。また、比較例 1 ～ 3 のように、スピロ結合を有しない化合物、スピロ結合をもたないフルオレニル基を用いると、高温で薄膜が結晶化を起こし、発光輝度や発光効率が低下したり、分子同士が会合しやすいために発光色が長波長化する。

本発明は、従来にない安定した青色を発光する化合物を提供するものであるが、そのためには適切なスピロ結合含有基を適切な部位に導入することが重要である。特に、スピロビフルオレニル基の導入には考慮しなければならず、例えば、一般式 (1) で、X がクリセニレン骨格、ピレニレン骨格又はフェナンスリレン骨格を有する基であり、S p と Y がスピロビフ

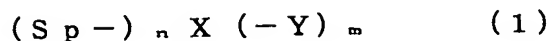
ルオレニル基の場合は、素子作成時の蒸着温度が高くなり、熱分解物が薄膜に混入することになり発光色がずれることがある。また、比較例 4 のように、X がスピロピフルオレニレン基の場合は薄膜の結晶化は抑制されるものの、分子間同士が互いに疎になりすぎ、電荷の移動度が低下するため、結果として有機 EL 素子が高電圧化する。

産業上の利用可能性

本発明のスピロ結合含有化合物、発光性塗膜形成用材料を用いた有機 EL 素子は、耐熱性に優れ、素子を構成する薄膜の安定性が高く、均一に青色発光し、低電圧でありながら発光輝度及び発光効率が高い。そのため、実用性能を有する有機 EL 素子として有用性が高い。

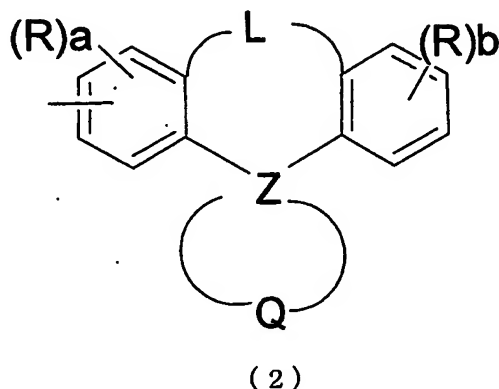
請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表されるスピロ結合含有化合物。



[一般式(1)中、

S_p は下記一般式(2)で表されるスピロ結合含有基である。



{一般式(2)中、

L は、単結合、 $-(CR'R'')$ 、 $-SiR'R''$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR'-$ を示す。

(R' 及び R'' は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基である。 e は、1～10の整数であり、 R' 及び R'' は、同一でも異なってもよい。)

Z は、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子である。

Q は、環状構造形成基である。

R は、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコ

キシ基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ～ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 2 ～ 50 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシル基である。R が複数あった場合、複数の R は同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

a 及び b は、それぞれ 0 ～ 4 の整数である。}

X は、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 の芳香族基、置換もしくは無置換の核炭素数 12 ～ 20 の縮合芳香族環基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 の芳香族複素環基であり、これらの基を複数組み合わせる基であってもよい。ただし、X が、アントラセンディール基、ポリアントラセンディール基であることはない。

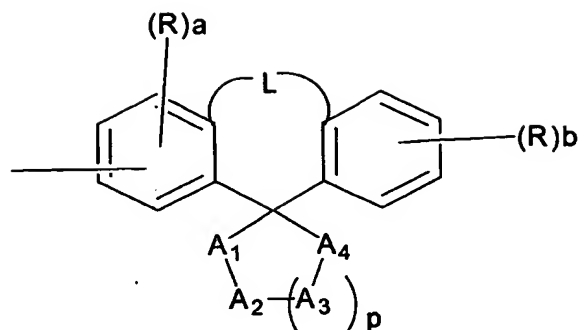
Y は、ビニル結合を有してもよい置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 の芳香族基を示し、一般式 (2) で表されるスピロ結合含有基を含んでもよい。

n は 1 ～ 4 の整数である。

m は 0 ～ 2 の整数である。

ただし、一般式 (1) の S_p がスピロビフルオレニル基の場合、X がピレニレン骨格、クリセニレン骨格及びフェナンスリレン骨格から選ばれる骨格を有する基である場合はない。]

2. 前記一般式 (1) において、 S_p が下記一般式 (3) で表される基である請求項 1 に記載のスピロ結合含有化合物。



(3)

[R、L、a 及び b は前記と同じである。

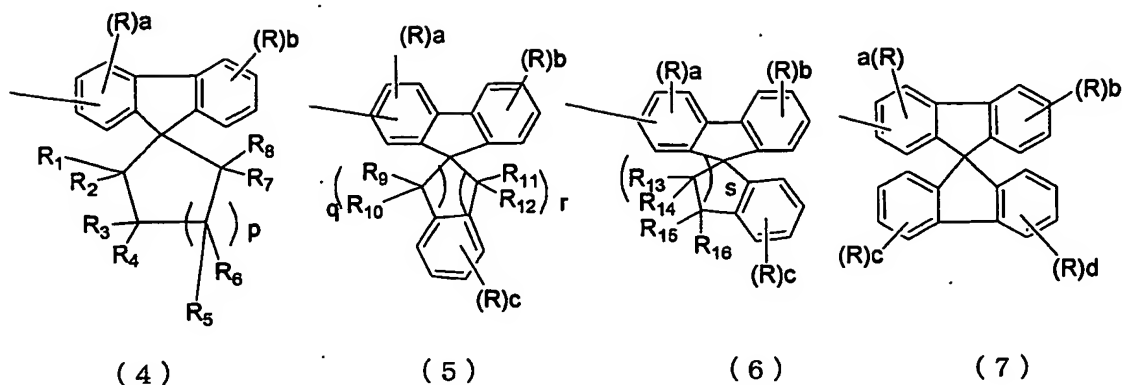
$A_1 \sim A_4$ は、それぞれ独立に、 $-CR'R''-$ 、 $-SiR'R''-$ 、 $-O-$ 、 $-NR'-$ 又は $-CO-$ を示す。

(R' 及び R'' は、それぞれ独立に、前記と同じであり、 R' 及び R'' は、同一でも異なっているとしてもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。)

p は 1 ～ 10 の整数である。]

3. 前記一般式 (3) において、 $A_1 \sim A_4$ のうち少なくとも 2 つの隣接するものが、それぞれ $-CR'R''-$ (R' 及び R'' は、それぞれ前記と同じ。) で示され、かつ隣接する R' 同士、 R'' 同士もしくは R' と R'' とが飽和結合又は不飽和結合し、炭素数 4 ～ 50 の環構造を形成している請求項 2 に記載のスピロ結合含有化合物。

4. 前記一般式 (1) において、 S_p が下記一般式 (4) ～ (7) のいずれかで表される基であり、X が下記一般式 (8) ～ (25) のいずれかで表される基又は一般式 (8) ～ (25) のいずれかで表される基を組み合わせた基である請求項 1 に記載のスピロ結合含有化合物。

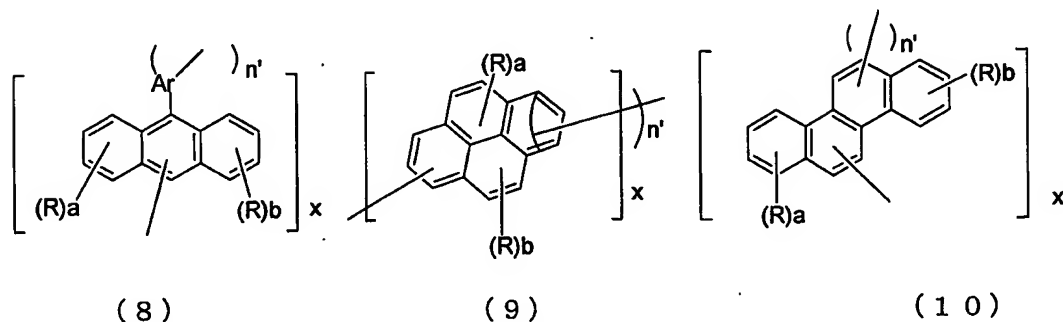


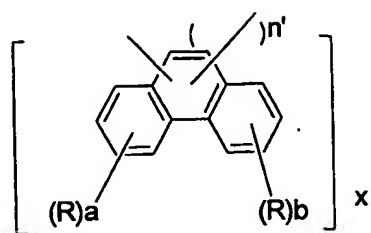
[Rは前記と同じである。

R₁ ~ R₁₆は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6 ~ 50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5 ~ 50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1 ~ 50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1 ~ 50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数7 ~ 50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5 ~ 50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5 ~ 50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2 ~ 50のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又はヒドロキシ基である。R₁ ~ R₁₆は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

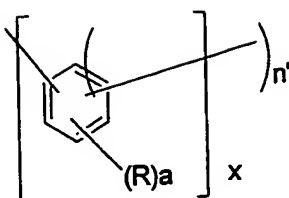
a、b、c及びdは、それぞれ0 ~ 4の整数である。

p、q、r及びsは、それぞれ1 ~ 10の整数である。]

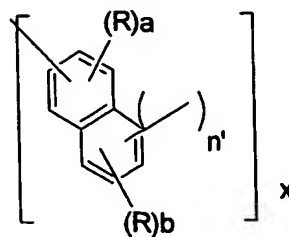




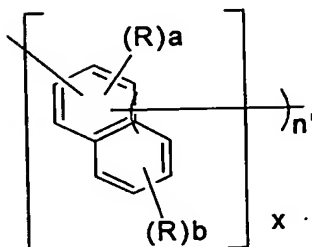
(11)



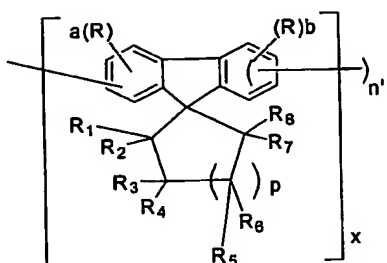
(12)



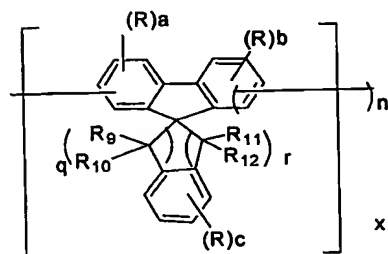
(13)



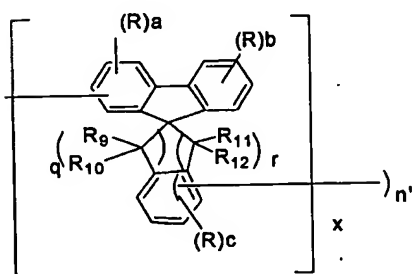
(14)



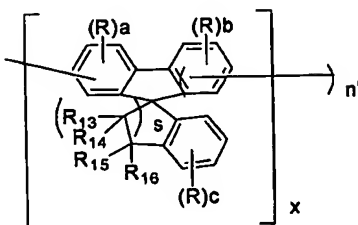
(15)



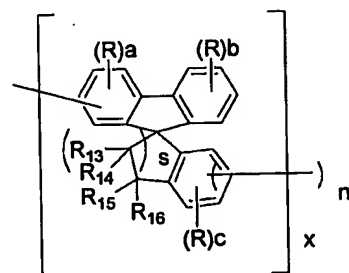
(16)



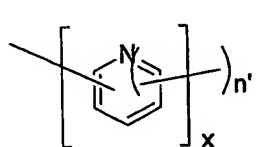
(17)



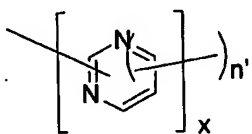
(18)



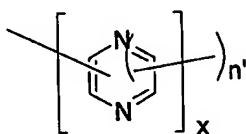
(19)



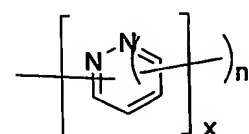
(20)



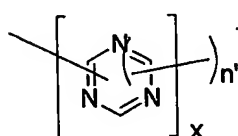
(21)



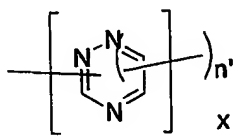
(22)



(23)



(24)



(25)

[R、R₁ ~ R₁₆、a ~ d 及び p ~ s は、前記と同じである。

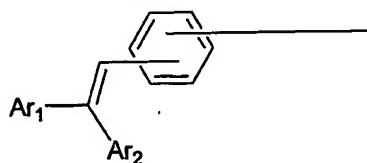
Ar は、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 の芳香族基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 の芳香族複素環基であり、これらの基を複数組み合わせてなる基であってもよい。ただし、Ar が、アントラセンディール基、ポリアントラセンディール基であることはない。

n' は 0 ～ 5 の整数である。

x は 1 ～ 20 の整数である。

ただし、Sp が一般式 (7) で表される基である場合、X が一般式 (9) ～ (11) のいずれかで表される基である場合はない。]

5. 前記一般式 (1) において、Y が下記一般式 (26) で表される基である請求項 4 に記載のスピロ結合含有化合物。



(26)

(Ar₁ 及び Ar₂ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 の芳香族基であり、Ar₁ 及び Ar₂ は、同一でも異なってもよい。)

6. 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である請求項 1 ～ 5 に記載のスピロ結合含有化合物。

7. 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のスピロ結合含有化合物を含む有機溶剤溶液からなる発光性塗膜形成用材料。

8. 少なくとも発光層を含む一層以上の有機薄膜層を陽極と陰極とで構成された一対の電極で挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のスピロ結合含有化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 前記発光層が、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のスピロ結合含有化

合物を含む請求項 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 青色系発光する請求項 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 青色系発光する請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C13/72, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C13/72, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-316955 A (Sony Corp.), 31 October, 2002 (31.10.02), Claims; examples (Family: none)	1-4, 6-11 5
X A	JP 2002-284718 A (Sony Corp.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims; examples (Family: none)	1-4, 6-11 5
X A	JP 2002-2653898 A (Sony Corp.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims; examples (Family: none)	1-4, 6-11 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2004 (30.09.04)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-115624 A (NEC Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), & US 2003/0111692 A1 Claims; pages 18 to 20	1-5
X A	WO 03/008475 A2 (UNIVERSITY OF ROCHESTER), 30 January, 2003 (30.01.03), & US 203/0008475 A1 Claims; pages 17 to 22; examples	1-4, 6-11 5
A	JP 2002-121547 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 26 April, 2002 (26.04.02), & US 2002/0055013 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C13/72, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C13/72, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-316955 A (ソニー株式会社) 2002. 10. 31 (ファミリーなし) 特許請求の範囲及び実施例	1-4, 6-11 5
X A	JP 2002-284718 A (ソニー株式会社) 2002. 10. 03 (ファミリーなし) 特許請求の範囲及び実施例	1-4, 6-11 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 09. 2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-265398 A (ソニー株式会社) 2002.09.18 (ファミリーなし) 特許請求の範囲及び実施例	1-4, 6-11 5
X	JP 2003-115624 A (日本電気株式会社) 2003.04.18 & US 2003/0111692 A1 特許請求の範囲及び18～20頁	1-5
X A	WO 03/008475 A2 (UNIVERSITY OF ROCHESTER) 2003.01.30 & US 2003/0008475 A1 特許請求の範囲、17～22頁及び実施例	1-4, 6-11 5
A	JP 2002-121547 A (三星エスディアイ株式会社) 2002.04.26 & US 2002/0055013 A1	1-11